

И. Ю. ЛУБЧЕНКО

ГЕОХИМИЯ СВИНЦА

В ОСАДКАХ
СОВРЕМЕННЫХ
ВОДОЕМОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДENA ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

и. ю. лубченко

71

ГЕОХИМИЯ СВИНЦА
В ОСАДКАХ
СОВРЕМЕННЫХ
ВОДОЕМОВ

551.042
551.49

Труды, вып. 304



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1977



УДК 551.50.42

Academy of sciences of the USSR
Order of the banner of labour geological institute

I.Yu.Lubchenko

GEOCHEMISTRY OF LEAD IN SEDIMENTS OF THE RECENT BASINS

Transactions, vol. 304

Поведение свинца прослеживается с момента его мобилизации в корах выветривания до накопления в илах водоемов разного размера, физико-географического типа и газового и гидродинамического режимов.

Сделанные выводы о связи повышенных концентраций свинца с подводными экскальляциями и об отсутствии накопления элемента при доломитообразовании могут способствовать решению важной в теоретическом и практическом отношении проблемы генезиса стратифицированных полиметаллических месторождений.

Таблиц 43. Иллюстраций 22, Библ. 162 назв.

Редакционная коллегия:

академик A.V. Пейве (главный редактор),
B.G. Гербова, V.A. Крашенников, P.P. Тимофеев

Ответственный редактор

V.N. Холодов

Editorial board:

Academician A. V. Peive (Editor-in-Chief),
V.G. Gerbova, V.A. Krasheninnikov, P.P. Timofeev

Responsible editor

V.N. Kholodov

Л 20805-427
055 (02)-77 222-77

© Издательство "Наука", 1977г.

ЗАДАЧИ, МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВА СВИНЦА

ПОСТАНОВКА ВОПРОСА И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Сведения, имеющиеся в литературе относительно геохимии свинца в современных осадках, породах и рудах весьма ограничены и не охватывают всех сторон вопроса. Кроме того, аналитические данные различных исследователей часто плохо сопоставимы из-за разной точности и чувствительности применяемых методов.

Задачей настоящей работы было заполнение, по возможности, указанных пробелов. В частности, — разработка более чувствительного и точного метода определения свинца в осадках и осадочных породах и изучение его с помощью возможно большего числа водоемов с тем, чтобы охватить геохимию свинца полнее и всестороннее.

В основу исследования взята программа, разработанная руководителем лаборатории геохимии осадочных пород академиком Н.М. Страховым еще в 1960 г., (Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 5).

В применении к свинцу эта программа имела в виду проследить поведение его с момента мобилизации в корах выветривания до накопления в илах водоемов различного размера, физико-географического типа и разного газового и гидродинамического режима.

Охарактеризованная общая задача распалась на шесть частных, конкретных.

1. Количественная оценка выноса Pb при выветривании, выяснение характера распределения элемента в минералах и размерных фракциях элювия.

2. Изучение форм миграции Pb в речных водах и распределение элемента в гранулометрическом спектре взвесей.

3. Выяснение основных закономерностей распределения и накопления Pb в осадках и в железо-марганцевых стяжениях Тихого океана.

4. Выяснение основных особенностей распределения Pb в поверхностном слое и толще осадков Черного моря, участие его в диагенетических процессах.

5. Распределение Pb в осадках водоемов нормального газового режима — в Аральском море и оз. Балхаш.

6. Анализ факторов, содействующих накоплению Pb в осадках современных водоемов.

Все определения Pb были выполнены методом количественного спектрального анализа в Спектральной лаборатории — ГИН АН СССР по методике и при непосредственном участии автора настоящей работы.

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

Методика определения Pb с высокой чувствительностью и точностью основана на применении дифракционного спектрографа большой дисперсии в высших порядках и введении пробы в зону разряда по методу просыпки в сочетании с разбавлением эталонов и образцов соответствующими буферными смесями. Использование прибора большой дисперсии в высших порядках значительно увеличивает чувствительность.

ность определения свинца, поскольку дифракционная решетка имеет максимум концентрации энергии в области 5800 Å, что практически соответствует длине волны аналитической линии Pb, равной 2833,06 Å во втором порядке. Дифракционный спектрограф высокой разрешающей способности позволяет проводить анализ малых концентраций элемента в сложных многолинейчатых спектрах марганцевых и железных руд. Применение метода просыпки и разбавление эталонов и проб буферными смесями для легколетучих элементов, каким является свинец, устраняет влияние форм вхождения и валового состава на результаты анализа.

Определение Pb осуществлялось непосредственно из порошков образца без предварительной их обработки. Для получения спектров использовали дифракционный спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 штрих/мм во втором порядке. Источник возбуждения спектров — горизонтальная угольная дуга переменного тока, стабилизированная потоком воздуха и питаемая от генератора ДГ-2 в дуговом режиме (напряжение 220v, сила тока 25–28a). Пробу вводили в зону разряда с помощью усовершенствованного автомата типа УСА с транспортером, искрой для распыления образцов и устройством автоматической продувки электродов. Спектры фотографировали на пластинках "спектральные тип II" (16 ед. по ГОСТ'у), время проявления 4 мин., в метолгидрохиновом проявителе.

Анализ проводили по методу трех эталонов. В качестве элемента сравнения служил фон спектограммы рядом с аналитической линией свинца 2833,06 Å. Графики строились в координатах $\Delta S - lgc$. Применение внутреннего стандарта (Bi) оказалось нецелесообразным, так как не повышало точности и воспроизводимости анализа.

Применялась одна серия эталонов, приготовленная на искусственной основе (в %): $SiO_2 = 84$; $Al_2O_3 = 10$; $Fe_2O_3 = 5$; $CaCO_3 = 1$. Свинец вводили в эталоны в виде окисла PbO. Для контроля использовали эталонные образцы спектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР ("Рыжик", ПИМ, ДИМ, МИВ).

При анализе силикатов влияние валового состава устранили буферной смесью (Na_2SO_4 с углем). Натрий как элемент с низким потенциалом ионизации, стабилизирует состав и температуру газового облака дуги и тем самым нивелирует условия выхода атомов и ионов свинца из плазмы дуги. Для устранения влияния высоких содержаний железа, марганца и кальция последние вводили в состав буферной смеси. Навеску каждой пробы и эталонов тщательно перемешивали с буфером в соотношении 1 : 1. Необходимым условием получения надежных результатов являлось тонкое измельчение (200 меш) образцов, эталонов и буфера, а также правильно приготовленная средняя проба. Чувствительность метода $1 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-5}$. Средняя квадратичная ошибка 15–20%. В отдельных пробах свинец определяли одновременно и полярографическим методом в лаборатории ВИМСа (табл. 1).

Таблица 1
Содержание свинца (в $n \cdot 10^{-4}\%$), по данным спектрального и полярографического анализов

Номер образца	Характеристика образца	Спектральный	Полярографический
2–2	Глина коры выветривания	91	80
6–6	То же	47	36
87–341	Глина	22	28
115–212	Карбонатная марганцевая руда	15	12
150	Искусственная смесь	30	36
64	Глина карбонатная	20	26
98	Ил глинистый	28	25
32	Ил известково-глинистый	16	15
12	Ил глинисто-известковый	25	20

Данные табл. 1 подтверждают вполне сопоставимую сходимость обоих методов, отсутствие систематической ошибки определения Pb и обусловленность разброса воспроизводимостью методов анализа. Предложенный метод количественного определения Pb обеспечивает чувствительность и точность, необходимую для решения поставленных в работе задач.

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВИНЦА В ПРИРОДЕ

Основные черты геохимии элементов, в том числе и свинца, поведение элементов в условиях земной поверхности зависит прежде всего от их физико-химических свойств: размеров атома и ионов, величины заряда ионов, атомного объема, потенциала ионизации, валентности, способности вступать в химические соединения с другими элементами, а также от состава и свойств этих соединений, связанных со строением электронных оболочек атома элементов.

Известны четыре стабильных изотопа свинца ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . 82 электрона атома свинца расположены на шести энергетических уровнях (табл. 2).

По строению атома свинец, как и Cu, Zn, Sb, As и др., является типичным халькофильным элементом: предпоследняя оболочка атома свинца состоит из 18 электронов, атом свинца располагается на восходящей ветви кривой атомных объемов. Атомный объем свинца составляет $18,27 \text{ см}^3$ г · атом. Ионизационный потенциал свинца равен 7,4 т.е. по своим физическим свойствам свинец является типичным металлом.

Поскольку свинец принадлежит к IV группе периодической системы, максимальная валентность его равна четырем. Однако он может быть и в качестве двухвалентного элемента. В геохимии свинец в своих соединениях является, как правило, положительным двухвалентным. Свинец может быть и четырехвалентным, но в этом состоянии он значительно менее устойчив и возможность образования Pb^{4+} в природных условиях очень ограничена; исключение составляют лишь минералы платнериит PbO_2 и сурник Pb_3O_4 (Ферсман, 1955, 1958, 1959).

Атомный радиус Pb – $1,74 \text{ \AA}$; ионный радиус Pb^{2+} – $1,32 \text{ \AA}$, Pb^{4+} – $0,76 \text{ \AA}$. Сравнительно большой радиус наиболее распространенного в природе двухвалентного иона свинца определяет ослабление связи его валентных электронов с ядром, что должно было бы привести к невысокой прочности решеток его природных соединений. Но повышенная активная поляризация иона Pb^{2+} оказывается на химических свойствах, понижая растворимость его соединений (Сауков, 1950; Ферсман, 1959). Из солей двухвалентного свинца только нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ хорошо растворим в воде, остальные соли или трудно растворимы, или практически

Таблица 2
Строение атома свинца

Оболочки	K				Z				M			
	s	s	p	s	p	d	s	p				
Энергетические уровни												
Число электронов	2	2	6	2	6	10	2	6				

Таблица 2 (окончание)

Оболочки	N				O				P	
	s	f	s	p	f	s	f			
Энергетические уровни										
Число электронов	10	14	2	6	10	2	6			

нерасторовимы. Окислы свинца — труднорастворимы. Для иона Pb^{2+} характерна и трудная растворимость соединений с анионами типа $[CO_3]^{2-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[CrO_4]^{2-}$, $[MoO_4]^{2-}$ и т.д.

Соединения четырехвалентного свинца отличаются значительной неустойчивостью: вода гидролитически расщепляет соли Pb^{4+} , причем выделяется двуокись свинца — PbO_2 , практически нерастворимая в воде. Трудная растворимость солей свинца приводит к тому, что в природе встречаются многообразные соединения, образующиеся как соли хлористоводородной, угольной, серной, молибденовой кислот, а также соли сульфокислот с Sb, As и другими, т.е. для свинца как для халькофильного элемента характерно большое сродство к сере.

Таким образом, наиболее важными свойствами свинца являются халькофильность, сравнительно большой радиус типично двухвалентного иона и трудная растворимость его соединений. Физико-химические свойства свинца определяют поведение элемента в кристаллических структурах минералов и объясняют его распространенность в природе и миграционную способность.

В природных соединениях свинец может находиться в неизоморфной и изоморфной формах. Неизоморфная форма представлена самостоятельными минералами свинца. Он образует главным образом сульфидные минералы: из 180 природных соединений свинца 65 являются сульфидами и сульфосолями. Среди сульфидных соединений ведущее место занимает сульфид свинца — галенит PbS , образующий большие скопления в виде рудных месторождений чаще всего гидротермального генезиса.

Хотя для свинца и характерно состояние концентрирования, основная масса элемента находится в рассеянной форме и он относится к числу так называемых малых элементов. Средний весовой кларк свинца составляет 0,0016–0,0020%. Однако свинец довольно широко распространен: присутствует в метеоритах, особенно железных, обнаружен в спектрах звезд, содержится во многих породах и минералах. Вычисленные кларки, по данным разных исследователей, следующие.

Кларк свинца, $n \cdot 10^{-4} \%$	Литературный источник	Кларк свинца, $n \cdot 10^{-4} \%$	Литературный источник
h	Vogt, 1898	16	Ферсман, 1953, 1955
20	Clarke, Washington, 1924	16	Виноградов, 1949
20	Berg, 1924	16	Виноградов, 1962
20	Вернадский, 1960	15	Goni, 1966
16	Hevesy et al., 1931		

В породообразующих минералах свинец, по мнению В.М. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1954) и К. Ведеполя (Wedepohl, 1956), чаще всего находится в виде изоморфной примеси. Вследствие близких размеров ионов Pb^{2+} ($r_i = 1,32 \text{ \AA}$) и K^+ ($r_i = 1,33 \text{ \AA}$) свинец частично замещает калий в силикатных структурах с наименьшим координационным числом; т.е. особенности распределения Pb между породообразующими минералами обусловлены кристаллохимическими свойствами элемента и структурными свойствами самих минералов (Wedepohl, 1956). Поэтому содержания свинца максимальны в калиевых полевых шпатах и слюдах (до 75×10^{-4} – $85 \times 10^{-4} \%$) и минимальны в оливинах (1×10^{-4} – $6 \times 10^{-4} \%$) (табл. 3); в пироксенах и амфиболах свинец присутствует в небольших количествах (в среднем 10×10^{-4} – $15 \times 10^{-4} \%$), а в магнетите – до $100 \times 10^{-4} \%$. Как видно из табл. 4, значительные колебания содержаний свинца наблюдаются в одном и том же минерале, что часто невозможно объяснить с точки зрения изоморфных замещений. При помощи электронного микронализатора было установлено вхождение части Pb в решетку акцессорных минералов, образующих включения в главных минералах; часть Pb , хотя и связана с основными минералами, но не входит в решетку, а адсорбирована на поверхности или находится в микротрецинах кристаллов (Goni, 1966).

Избирательная концентрация элемента в породообразующих минералах прямо указывает на закономерное распределение свинца в разных типах пород (Виноградов, 1956, 1962; Turekian, Wedepohl, 1961; табл. 4): содержания свинца минимальны в ультраосновных породах (1×10^{-4} – $4 \times 10^{-4} \%$), увеличиваются в основных

Таблица 3
Содержание свинца ($n \cdot 10^{-4}\%$) в породообразующих минералах различных типов магматических пород

Минерал	Тип магматической породы	Содержание Pb	Литературный источник
Оливин	Основные	1–4 до 6	Wedepohl, 1956
Пироксены	Основные	1–4 10–20	Wedepohl, 1956 Wedepohl, 1956
Амфиболы	Основные	5–34	Wedepohl, 1956
	Кислые	13–34 до 100	Wedepohl, 1956
Биотит	Основные	5–15 20–85 1–35 до 75 10	Wedepohl, 1956 Wedepohl, 1956 Wedepohl, 1956 Нокколдс, Митчелл, 1952
Плагиоклазы	Средние	10	Нокколдс, Митчелл, 1952
	Кислые	10	Нокколдс, Митчелл, 1952
	Основные	3–10	Wedepohl, 1956
Магнетит	Основные	20–100	Wedepohl, 1956
	Кислые	2–10	Ляхович, 1959

Таблица 4
Средние содержания свинца ($n \cdot 10^{-4}\%$) в главных типах пород

Тип породы	Содержание Pb
Магматические породы:	
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	1
Основные (базальты, габбро, нориты и др.)	6
Средние (диориты, андезиты)	12
Кислые (граниты)	20
Осадки и осадочные породы:	
Сланцы	20
Осадочные:	
песчаники	7
карbonаты	9
Глубоководные осадки:	
карbonаты	9
глины	80

(до $12 \times 10^{-4}\%$) и достигают максимума в кислых ($15 \times 10^{-4} - 19 \times 10^{-4}\%$), где преобладают минералы — концентраторы элемента. По этой же причине калиевые породы более богаты свинцом, чем натриевые. В осадочных породах основная масса свинца сосредоточена в глинах ($80 \times 10^{-4}\%$) и его содержание в 3–4 раза больше, чем в магматических породах. Но, как известно, осадочные толщи формируются за счет продуктов разрушения магматических пород. Следовательно, в процессе осадкообразования нарушаются связи свинца с породообразующими минералами магматических пород, что приводит к перераспределению элемента в осадках и осадочных породах.

Первой стадией участия свинца в осадочном процессе является мобилизация на водосборных площадях, в корах выветривания магматических пород.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И МОБИЛИЗАЦИЯ СВИНЦА В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ И ДРЕВНИХ

СОСТОЯНИЕ ЗНАНИЙ

Свинец относится к числу элементов, поведение которых при выветривании изучено недостаточно. Специальных работ, посвященных этому вопросу, в литературе очень мало.

И.Р. Батлер, изучавший поведение ряда малых элементов при выветривании пород разного состава в условиях умеренного климата, пришел к выводу о накоплении Pb в продуктах разложения, которые в ряде случаев в 2–5 раз богаче Pb, чем исходная порода (Butler, 1953, 1954). Так, в коре выветривания гранита содержание Pb возрастает от 15×10^{-4} – 20×10^{-4} до 40×10^{-4} – $45 \times 10^{-4}\%$, в коре выветривания гранодиорита – от 10×10^{-4} – 15×10^{-4} до 45×10^{-4} – $75 \times 10^{-4}\%$. При этом глинистая фракция обогащается в большей степени, чем песчаная.

Близкая точка зрения высказана Р. Логлином (Laughlin, 1955), который определил, что при выветривании аркозового песчаника в Новой Зеландии песчанистые продукты выветривания обогащаются Pb в 1,5 раза (от 32×10^{-4} до $58 \times 10^{-4}\%$), глинистые – в 3,5 раза (от 32×10^{-4} до $100 \times 10^{-4}\%$).

Продукты интенсивного изменения гранита (по составу каолинитовые) исследовались К. Кестером в провинции Гуджарат, Индия (Köster, 1955). Процентные содержания в них Pb автор сравнивает с кварцем, который принимается за постоянный компонент. В результате К. Кестер пришел к выводу о выносе Pb в процессе каолинизации гранита. Однако в верхнем горизонте латерита, обогащенном железистыми конкрециями, содержания Pb вновь повышаются и в ряде случаев превышают исходные, достигая 114% по сравнению с содержаниями в граните.

Вопрос о поведении Pb при выветривании гранита рассматривался К. Ведепольем (Wedepohl, 1956). В разрезе слабо измененных его продуктов частично разложены биотит и альбит. Содержания Pb от исходной породы ($15 \times 10^{-4}\%$) уменьшаются к слабо выветрелой ($8 \times 10^{-4}\%$) и к наиболее выветрелой ($7 \times 10^{-4}\%$). Основываясь на этих данных, К. Ведеполь приходит к выводу о выносе Pb при выветривании гранита, причем подчеркивает, что мобилизация его происходит в начальную стадию.

Н. Шорт (Short, 1961) изучал подвижность малых элементов при формировании четырех почвенных профилей в разных климатических условиях. Потеря Pb при выветривании отмечена только в элювии андезитового туфа (от 12×10^{-4} – 15×10^{-4} до $5 \times 10^{-4}\%$) в результате интенсивного выщелачивания в условиях влажного климата юго-восточных районов США. В трех других типах Pb обогащает глинистую фракцию главным образом под воздействием адсорбционных процессов (от 7×10^{-4} до $42 \times 10^{-4}\%$).

М. Пинта и К. Олла (Pinta, Ollat, 1961) отмечают накопление Pb в тропической почве (до 20×10^{-4} – $27 \times 10^{-4}\%$). Исследователи считают, что Pb, так же как Co и Ni, накапливается в поверхностном горизонте вместе с органикой, а на глубине 1–2 м от поверхности – с глинистым веществом.

Р. Митчелл (Mitchell, 1964) отметил для поверхностных горизонтов почв Шотландии, развитых на разных материнских породах, зависимость содержания Pb от

состава породы. Самые высокие содержания Pb (70×10^{-4} – $80 \times 10^{-4}\%$) отмечены в почвах на гранито-гнейсах и кварц-слюдистых сланцах; на андезитах – $40 \times 10^{-4}\%$, на гранитах – $20 \times 10^{-4}\%$, на песчаниках – не менее $20 \times 10^{-4}\%$. Наметилась четкая связь с глинистым веществом почвы, сорбирующим Pb.

В работе Л. Наловича и М. Пинта (Nalović, Pinta, 1969) еще раз отмечено, что органическое вещество играет роль фиксатора Pb, так же как и глинистая фракция почв. Среднее содержание Pb в почвах Мадагаскара колеблется от 30×10^{-4} до $36 \times 10^{-4}\%$.

И. Тарди (Tardy 1969), применив изообъемный метод к породам коры выветривания гранитов с реликтовой структурой (берег Слоновой кости), установил, что вынос Pb при выветривании составляет около 75% от исходного содержания, равного 18×10^{-4} – $21 \times 10^{-4}\%$, в условиях тропического климата, и около 50% – в условиях умеренного климата. По данным И. Тарди, в бокситовом латерите Конго отмечено содержание Pb в два раза выше кларка (30×10^{-4} – $32 \times 10^{-4}\%$).

Таким образом, в настоящее время описаны лишь отдельные примеры, характеризующие распределение свинца в элювии некоторых типов пород, а выводы о его подвижности в процессе выветривания, опубликованные разными авторами, часто противоречивы. Что же касается количественной оценки выноса свинца, приводимой в ряде работ, то она, как правило, весьма приблизительна.

Располагая материалом по распределению Pb в корах выветривания основных пород, мы попытались дать количественную оценку его выноса при выветривании, выяснить, как распределяется Pb в минералах и размерных фракциях элювия.

МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для оценки поведения Pb при выветривании использовался метод абсолютных масс, который впервые был предложен Н.М. Страховым (Страхов, 1947; Страхов и др., 1954, 1973) для изучения осадков и осадочных пород. В применении к корам выветривания суть метода состоит в сравнении содержания элемента в единице объема выветрелых пород (в $\text{мг}/\text{см}^3$) с содержанием в том же объеме исходных (Лисицына, 1966). Этот метод стал впоследствии называться изоволюметрическим. Отношение содержания элемента (в $\text{мг}/\text{см}^3$) в наиболее выветрелой породе к содержанию его в исходной породе дает коэффициент устойчивости элемента. Величина коэффициента устойчивости свидетельствует об относительной подвижности элемента при выветривании: чем меньше коэффициент устойчивости, тем интенсивнее выносится элемент при выветривании.

Поведение Pb при выветривании было рассмотрено на материале элювия основных пород Черноморского побережья в районе г. Батуми, о-ва Раротонга и Украинского кристаллического щита, предоставленном нам Н.А. Лисицыной. В работе частично использованы данные (Лисицына, 1970) по корам выветривания островов Тихого океана. Было проанализировано 96 образцов элювия и исходных пород, 30 мономинеральных и 100 размерных фракций.

РАЗРЕЗЫ ЧЕТВЕРТИЧНОГО ЭЛЮВИЯ ЧЕРНОМОРСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ В РАЙОНЕ Г. БАТУМИ И ОСТРОВОВ ТИХОГО ОКЕАНА

В разрезе выветрелой толщи Черноморского побережья в районе г. Батуми выделяются породы, соответствующие двум стадиям выветривания (Лисицына, Глаголева, 1968; табл. 5).

1. Слабо выветрелые хлоритовые глины с примесью метагаллуазита, гетита и реликтовых минералов порфирита. Породы этого типа полностью сохраняют реликтовую структуру порфирита.

2. Умеренно выветрелые породы, в которых преобладают метагаллуазит с примесью гетита и гидрогетита; породы обычно сохраняют реликтовую структуру

Таблица 5

Минералогическая зональность в рассматриваемых корах выветривания основных пород

Степень изменившности пород	Украинский кристаллический щит	Черноморское побережье в районе г. Батуми	О-в Раротонга	О-в Таити
Разложенные до окислов	Гиббсит-гематит-гетитовая порода	Не образуются	Не образуются	Не образуются
Сильно измененные	Каолинитовые глины с примесью окислов и гидроокислов железа и гиббсита	Не образуются	Гиббсит-каолинитовые породы	Гибсит-каолинитовые (метагаллуазитовые) глины с примесью гидроокислов
Умеренно измененные	Каолинитовые глины с примесью гидрослюд и реликтовых минералов	Мономинеральные каолинитовые (метагаллуазитовые) глины с примесью гетита и гидрогетита, иногда гиббсита	Мономинеральные метагаллуазитовые глины, содержащие реликтовые минералы	Мономинеральные каолинит-метагаллуазитовые глины с примесью реликтовых минералов (до 25% породы)
Слабо измененные	Полиминеральные глины хлоритовые, монтмориллонитовые с примесью гидрослюд, каолинита, реликтовых минералов	Полиминеральные глины, хлоритовые с примесью метагаллуазита, гетита, реликтовых минералов		Не образуются
Коренные породы	Амфиболиты и кристаллические сланцы	Авгит-лабрадоровый порфирит	Туфобрекчия основного состава	Оlivиновый базальт

Таблица 6

Распределение Pb в разрезе коры выветривания порfirитов
(Черноморское побережье в районе г. Батуми)

Тип породы	Номер образца	Содержание Pb	
		$10^{-4}\%$	мг/см ³
Мономинеральные метагаллуазитовые глины с примесью гетита, гидрогетита, иногда гиббсита*	292-1	14	0,0141
	292-2	12	0,0127
	292-3	7	0,0076
	292-6	9	0,0109
	292-7	8	0,0104
	Среднее	10	0,0111
Хлорит-метагаллуазитовые породы с примесью гетита, гиббсита и реликтовых минералов*	292-8	13	0,0159
	292-10	8	0,0106
	Среднее	10	0,0132
Авгит-лабрадоровых порфирит**	292-13	10	0,0258
	292-14	9	0,0245
	Среднее	10	0,0252

* Кора выветривания. ** Коренная порода.

порфирита, которая часто затушевана пятнами и прожилками гидроокислов железа и марганца. Распределение Pb в этих породах показано в табл. 6 и на фиг. 1. Содержания его довольно однообразны по всему разрезу: в исходном порфирите и в продуктах его изменения концентрация Pb в среднем составляет $10 \times 10^{-4}\%$.

Фиг. 1. Распределение свинца в разрезе коры выветривания порfirитов, Черноморское побережье в районе г. Батуми

1 – порfirит (авгит-лабрадоровый); 2 – глины коры выветривания; 3 – полиминеральные глины с примесью метагаллуазита, гетита, реликтовых минералов; 4 – мономинеральные каолинитовые (метагаллуазитовые) глины с примесью гетита и гидрогетита, иногда гиббсита

При пересчете на абсолютные количества картина существенно меняется: в исходном порfirите содержится $0,0245-0,0253 \text{ мг}/\text{см}^3$ свинца, в среднем $0,0252 \text{ мг}/\text{см}^3$; в слабо выветрелых хлорит-метагаллуазитовых породах – в среднем $0,0132 \text{ мг}/\text{см}^3$, в более измененных метагаллуазитовых глинах с примесью гидроокислов железа и гиббсита содержания свинца составляют $0,0076-0,0141 \text{ мг}/\text{см}^3$, в среднем $0,111 \text{ мг}/\text{см}^3$. Следовательно, абсолютные количества Pb в начале, при разложении исходной породы, уменьшаются довольно резко, а затем постепенно, в процессе дальнейшего развития профиля выветривания. Коэффициенты устойчивости (K), вычисленные для продуктов выветривания, измененных в разной степени, следующие: для менее выветрелых пород $K_{\text{Pb}} = 0,52$, для более выветрелых – $K_{\text{Pb}} = 0,44$, остальное выносится.

Примерно такой же вынос отмечала Н.А. Лисицына в батумском разрезе и для других элементов халькофильной группы – цинка и меди (Лисицына, Глаголева, 1968).

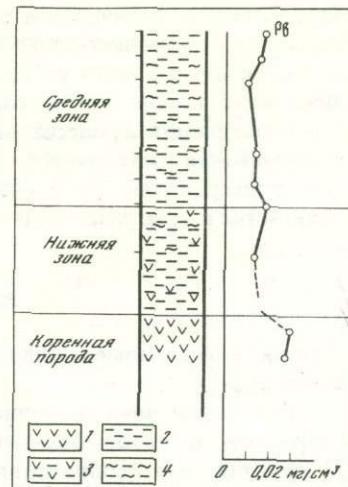
Аналогичная картина распределения свинца и цинка наблюдалась и в новейшей коре выветривания оливинового базальта на о-ве Оаху, на Гавайских островах (Лисицына, 1970). Большая часть свинца (и цинка) выносится на ранней стадии выветривания: при разложении базальта сохраняется несколько больше половины (51%) свинца, при дальнейшем изменении пород до гиббсит-каолинитовых это количество сокращается до 47%.

В разрезах элювия основной туфобрекчий на о-ве Паротонга и оливинового базальта на о-ве Таити (Лисицына, 1970) вынос свинца замедляется (табл. 7).

Таблица 7

Содержание Pb в элювии основных пород (в процентах от исходного количества в материнской породе)

Степень изменившности пород	Породы разных стадий выветривания	Украинский кристаллический щит	Черноморское побережье в районе г. Батуми	О-в Паротонга	О-в Таити
		на амфиболитах	на порfirитах	на туфобрекчии	на базальте
Сильно изменившиеся	Гиббсит-каолинитовая порода с примесью окислов железа и титана	200	–	?	47
Умеренно изменившиеся	Мономинеральные каолинитовые или метагаллуазитовые глины	60	44	69	70
Слабо изменившиеся	Полиминеральные (хлорит-метагаллуазитовые, монтмориллонитовые) глины с примесью реликтовых минералов	60	52	–	–
Количество анализов		22	9	7	9



Коэффициент устойчивости свинца (K_{Pb}), рассчитанный для каолинитовых пород, равен 0,7, т.е. только 30% свинца выносится при разложении исходной породы, основная же его часть уходит значительно позже, при формировании гиббсит-каолинитовых пород. Такое распределение свинца в элювиальной толще отражает неравномерность процесса выветривания, в результате чего в ранних продуктах выветривания сохраняется большое количество реликтовых минералов, которые консервируют Pb и снижают его подвижность. Подобная динамика выноса отмечается в этих разрезах и для цинка, меди и других элементов.

РАЗРЕЗЫ ДРЕВНЕГО ЭЛЮВИЯ

В разрезе элювиальной толщи на амфиболитах выделяют следующие зоны (Лисицына, 1968):

- 1) нижняя зона каолинитовых и монтмориллонитовых глин с примесью гидрослюд и слабо измененных реликтовых минералов материнских пород;
- 2) средняя зона каолинитовых глин с примесью гидрослюд и реликтовых минералов;
- 3) зона каолинитовых глин с примесью окислов и гидроокислов железа и гиббсита.

Зональный профиль коры амфиболитов заканчивается железисто-глиноземистой (гиббсит-гематит-гетитовой) зоной конкреционной структуры, которая представляет собой кондиционный боксит.

Конкретное строение коры выветривания амфиболитов отличается сложностью, что объясняется неоднородностью состава исходных пород, неравномерным развитием процесса выветривания и наложением процессов вторичной минерализации. Исходный амфиболит, преимущественно актинолитовый по составу, переслаивается с актинолит-биотитовыми и кварц-биотитовыми сланцами, в которых биотит играет главную роль; местами присутствуют карбонатные прожилки. В элювиальной толще среди разложенных пород сохраняются реликтовые участки мало измененных амфиболитов. Биотит разлагается медленнее актинолита, и местами его чешуйки обогащают породу. Встречаются скопления магнетита и других устойчивых минералов. В разрезе, главным образом в средней зоне, наблюдаются микростяжения и прожилки сидерита.

Сложное строение коры выветривания приводит к неравномерному распределению Pb в разрезе (табл. 8, фиг. 2). Содержания Pb в исходной породе составляют $8 \times 10^{-4} - 12 \times 10^{-4}\%$. В слабо и умеренно измененных породах в среднем $8 \times 10^{-4}\%$. Повышенные содержания ($16 \times 10^{-4}\%$) Pb отмечаются во вторично сидеритизированном прослое. В максимально выветрелых каолинитовых породах преобладающие валовые содержания Pb составляют $6 \times 10^{-4} - 23 \times 10^{-4}\%$. В отдельных горизонтах отмечены максимальные содержания Pb, приуроченные к железистым прослоям и конкрециям гиббсит-гематитового состава (до $57 \times 10^{-4} - 108 \times 10^{-4}\%$, т.е. в 5–10 раз выше рядовых значений). Неравномерное распределение Pb в элювии сохраняется и после пересчета процентных содержаний на абсолютные количества; последние убывают в слабо выветрелых и умеренно выветрелых породах по сравнению с исходными. Если в исходной породе абсолютные количества свинца составляют (в $\text{мг}/\text{см}^3$) 0,0198–0,0322, в среднем 0,0244, то в слабо выветрелых – 0,0104–0,0222, в среднем 0,0145; а в умеренно-выветрелых – 0,0089–0,0098. На этом фоне отмечены максимальные содержания Pb там, где сохранились реликтовые минералы и резкий пик, соответствующий сидеритизированному прослою. Так, на глубинах 111,8, 116,7 и 117,5 и содержания Pb в единице объема увеличиваются в три-четыре раза и достигают значений 0,0256–0,0310 $\text{мг}/\text{см}^3$. В сильно выветрелых породах верхней части разреза количество Pb в единице объема составляет 0,0079–0,0350 $\text{мг}/\text{см}^3$, на отдельных участках достигает 0,0787–0,1607 $\text{мг}/\text{см}^3$, что связано с привносом и перераспределением окислов Fe (образование желваков, пятен).

Учитывая неравномерное распределение Pb в сильно выветрелых породах, при расчете коэффициентов устойчивости исключены определения с резко повышен-

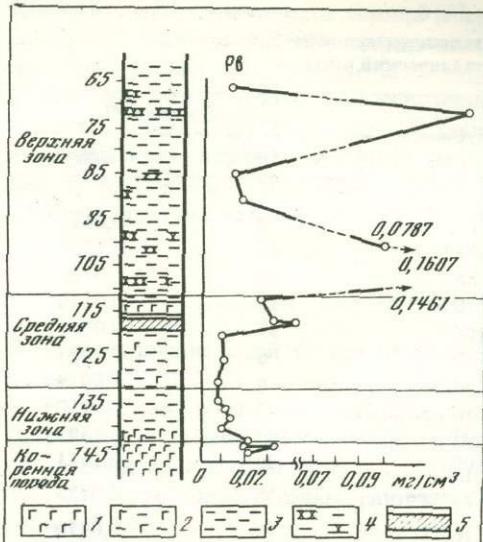
Таблица 8
Распределение Pb в разрезе коры выветривания амфиболитов
(Украинский кристаллический щит)

Тип породы	Глубина, м	Содержание Pb	
		$n \cdot 10^{-4}\%$	мг/см ³
Каолинитовые глины с примесью окислов и гидроокислов Fe и гиббсита**	67	8	0,0112
	72*	91	0,1329
	85	10	0,0132
	90,5	13	0,0170
	100*	57	0,0787
	130	6	0,0083
	134,2	6	0,0079
	94	23	0,0350
	103*	103	0,1607
	109*	89	0,1451
Каолинитовые глины с примесью гидрослюд и реликтовых минералов**	Среднее	35	0,0155
	116,7*	11	0,0310
Каолинитовые и монтмориллонитовые глины с примесью гидрослюд и реликтовых минералов**	117,5*	14	0,0392
	126	7	0,0098
	120	6	0,0089
	111,8	16	0,0256
	Среднее	10	0,0146
	136,3	8	0,0118
	137,5	9	0,0135
	140	6	0,0104
	142,8	11	0,0222
	Среднее	8	0,0145
Кварц-амфиболовые сланцы и амфиболиты***	144,7	9	0,0211
	143,7	8	0,0198
	144,2	12	0,0322
	Среднее	10	0,0244

* Из расчета исключены. ** Кора выветривания. *** Коренная порода.

ными содержаниями элемента и получены следующие значения: для сильно выветрелых пород $K_{Pb} = 0,63$, для умеренно выветрелых $K_{Pb} = 0,60$, для слабо выветрелых $K_{Pb} = 0,60$. Вследствие крайне сложного распределения элемента в элювиальной толще приходится рассматривать полученные значения коэффициентов как приближенные. Если рассчитать коэффициент устойчивости Pb для сильно выветрелых пород, включая железистые желваки и пятна, то его значение возрастет до 2,1. Следовательно, общее количество Pb в верхней части разреза почти в два раза превышает исходное за счет обогащения железистых участков. Свинец концентрируется в железистых стяжениях вместе с железом. Гидроокислы железа сорбируют идерживают элемент в продуктах выветривания. Связь Pb с окислами железа является причиной крайне неравномерного его распределения в тех разрезах, где окислы железа привносятся и перераспределяются с образованием пятен, прожилков и желваков.

Содержание Pb в гиббсит-гематит-гетитовых породах (бокситах) составляет $3 \times 10^{-4}\%$, или $0,0082 \text{ мг}/\text{см}^3$, т.е. значительно меньше, чем в нижележащей зоне каолинитовых глин. Следовательно, свинец выносится и при формировании бокситов, однако количественно оценить подвижность элемента в верхней зоне профиля не представляется возможным из-за несоответствия единицы объема боксита единице объема породы, из которой этот боксит образуется (Лисицына, 1973).



Фиг. 2. Распределение свинца в разрезе коры выветривания амфиболитов, Украинский кристаллический щит

1 – амфиболит; 2 – слабо измененный амфиболит; 3 – глины; 4 – глины, обогащенные окислами железа; 5 – вторично-сiderитизированный прослой

Распределение Pb в украинском разрезе во многом напоминает поведение в этом же разрезе Ni, Co и особенно Zn (Лисицына, Лубченко, 1966; Лисицына, 1968). Отмеченное сходство относится к средней и верхней частям разреза и не наблюдается в нижней, которая содержит исходные минералы.

Таким образом, Pb подобно Zn, Cu, Co и Ni, интенсивно выносится при выветривании: только 47–60% исходного количества элемента остается

в продуктах выветривания. Существенных различий в величинах выноса элемента для древнего и четвертичного зловия не наблюдается. В древних корах выветривания процессы перераспределения вещества, связанные с вторичной сидеритизацией и образованием пятен и желваков окислов железа, сильно влияют на распределение Pb в разрезе.

Значения, характеризующие вынос Pb при формировании различных разрезов коры выветривания (см. табл. 7), не вполне совпадают. Намечается тенденция к увеличению выноса Pb при переходе от менее выветрелых к более выветрелым породам, но величина и динамика выноса при выветривании меняются в каждом конкретном разрезе, что зависит от совокупности причин: состава и строения разрезов и минеральной формы нахождения элемента в исходной породе.

Как было сказано выше, максимальные содержания Pb породообразующих минералов отмечены в полевых шпатах и слюдах, в небольших количествах – в пироксенах и амфиболах. Обогащение Pb свойственно рудному минералу – магнетиту. Неодинаковое содержание этих минералов в той или иной породе, а также относительная их устойчивость в элювиальном процессе во многом определяют подвижность Pb в каждом разрезе. Так, Pb, содержащийся в магнетите, который благодаря своей стойкости сохраняется по всему разрезу элювиальной толщи, практически полностью остается в продуктах выветривания вместе с этим минералом. Свинец, входящий в виде изоморфной примеси в решетку породообразующих минералов, подвергнутых разрушению при выветривании, выносится в том или ином количестве. Разрушение минералов исходных пород в зависимости от свойств их кристаллических решеток происходит на разной стадии выветривания: свинец плагиоклазов и слюд освобождается на более ранней стадии выветривания, чем свинец калиевого полевого шпата.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В МИНЕРАЛАХ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

При разрушении породообразующих минералов коренных пород часть Pb остается в продуктах выветривания.

Количественное распределение Pb, а также Co, Ni, Cu, Zn и других элементов между минералами в структурной коре выветривания рассмотрено на примере разреза Черноморского побережья в районе г. Батуми (Лисицына, Лубченко, Белова, 1973). В авгит-лабрадоровом профилите выделены три группы минералов: 1) цветные – авгит (36%) и хлорит (3%); 2) лейкократовые – лабрадор (50%) и цеолит (около 1%); 3) магнетит (8%).

В умеренно выветрелых гетит-метагаллуазитовых породах выделены продукты изменения тех же групп минералов: 1) гетит (продукты изменения авгита и хлорита) — около 40%; 2) метагаллуазит (преимущественно по плагиоклазам и цеолиту) — более 50%; 3) магнетит — до 15%.

Для выяснения характера распределения элементов между минералами исходной породы и продуктов выветривания аналитические данные были перечислены с учетом содержания элементов в каждой из этих групп минералов, т.е. рассчитан баланс элементов.

В разных минеральных группах исходной породы мы подсчитали пай, вносимый каждым минералом в общее валовое количество элемента в породе. Естественно, что основная масса Pb, как и других элементов, связана в силикатах — 91%, причем Pb силикатов распределяется поровну между темноцветными и плагиоклазами + цеолит, главная же масса Co, Ni, Zn, Cr, V связаны в темноцветных (авгит, хлорит), а более 70% Cu приходится на плагиоклазы. Свинец (и медь) менее других элементов ассоциируют с магнетитом: в минерале содержится 9–10% их количества, в то время как остальные элементы в магнетите составляют 21–44% (Zn более 40%).

В выветрелых породах Pb определен в гетите и хлорите (псевдоморфозы по авгиту), а также в магнетите. В метагаллуазите количество Pb высчитывали по разности общего содержания Pb в породе и суммарного содержания Pb за счет гетита и магнетита. Результаты показывают, что главная масса элемента (87%) сосредоточена в продуктах изменения силикатов — галлуазите и гетите (небольшую примесь реликтовых минералов мы не учитываем), причем большая часть Pb связана в метагаллуазите — 74%. Роль магнетита как концентратора Pb и всех других элементов в коре выветривания, повышается по сравнению с исходной породой — в нем присутствует 13% Pb от валового содержания элемента.

Дополнительные исследования показали, что с изменением количественно-минерального состава исходной породы меняется и характер распределения элемента в элювии. Так, с увеличением содержания лабрадора до 70% соотношение элемента в породе меняется; с плагиоклазами связана преобладающая часть Pb.

Рассмотрение Pb в минералах коры выветривания авгит-лабрадорового порфирита на Черноморском побережье, в районе г. Батуми, подтверждает, что в структурном элювии характер распределения Pb наследуется от исходной породы. Так, Pb, главная масса которого в порфирите связана в плагиоклазах, в элювии обогащает продукты их изменения — метагаллуазитовые глины. Изменение количественных соотношений минералов в исходной породе влияет на характер распределения Pb в продуктах выветривания. Аналогичное явление наблюдается у Zn, Co, Ni и других элементов: магнетит, удерживая существенную часть Zn, Co и Ni, уменьшает их подвижность и сближает реальный вынос со свинцом.

Иначе обстоит дело в корах выветривания с нарушенной структурой материнской породы и отчетливыми проявлениями перераспределения вещества.

В элювиальной толще амфиболитов Украины часть Pb ассоциирует с железом. Эта связь не унаследована от материнской породы, а возникла в процессе выветривания в результате совместного перераспределения в элювиальном процессе. То же происходит с Zn, Cu, Ni и Co. Эти элементы концентрируются вместе с железом и фиксируются в продуктах выветривания в сидеритовых прожилках и сфералитах, в стяжениях гидроокислов железа. В дальнейшем при размытии кор в миграцию будут вовлекаться необычно высокие содержания Pb, Zn и других малых элементов.

Поведение элемента при выветривании, помимо строения и состава разрушающихся пород, определяется свойствами самого элемента (растворимость соединений, ионный потенциал) и внешними условиями выветривания (T° , pH, Eh и т.д.).

Свинец характеризуется крайне невысокой растворимостью своих соединений, но, имея довольно большой ионный потенциал (7,4 ед.), часть Pb в кислой среде может находиться в ионном состоянии (Coldschmidt, 1934, 1954; Щербина, 1949). Поэтому свинец подобно Cu, Zn, Ni и другим элементам относится к группе более подвижных в окислительной обстановке (Перельман, 1961). Поскольку элю-

виальный процесс в рассмотренных разрезах происходил в условиях слабокислой среды, возможность в процессе выветривания переходить в раствор для свинца не исключена, но очень ограничена. Основная масса Pb будет поступать в пути миграции в составе твердых продуктов выветривания. Это обстоятельство заставляет изучить поведение свинца в гранулометрическом спектре элювия, так как последний будет оказывать влияние на распределение его по гранулометрическим фракциям речной взвеси.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОМ СПЕКТРЕ ЭЛЮВИЯ

Количественное определение Pb во фракциях элювия было изучено в описанных выше разрезах: в четвертичных корах порфиритов Черноморского побережья, в районе г. Батуми, и базальтов о-ва Раротонга и в древней коре выветривания амфиболитов Украинского кристаллического щита (Лисицына, Лубченко, Дворецкая, 1974).

Породы разных зон коры выветривания были разделены на фракции (за исключением боксита в Украинском разрезе): $> 1,0$; $1,0-0,1$; $0,1-0,01$; $0,01-0,001$ и $< 0,001$ мм. Полученные данные приведены в табл. 9, 10, 11, где показаны минимальные, максимальные и средние (в скобках) содержания элемента во фракциях из разных зон коры выветривания, т.е. из пород, измененных в разной степени (фиг. 3, 4). Поскольку содержания Pb колеблются в широких пределах, графики построены по средним значениям элемента в данной фракции. На оси абсцисс отложены наименования фракций, на оси ординат — среднее содержание в них элемента.

Как видно на фиг. 3, содержания Pb в коре Черноморского побережья в районе г. Батуми и о. Раротонга максимальны в тонких фракциях и уменьшаются в крупных, причем характер распределения элемента по фракциям принципиально не меняется по мере развития профиля выветривания: в более измененных породах верхней зоны он наследуется от менее измененных продуктов нижней зоны и во многом определяется формами нахождения элемента в исходной породе.

Поведение Pb в размерных фракциях амфиболитов Украины (см. фиг. 4, табл. 9) характеризуется, во-первых, отсутствием определенной тенденции в распределении элемента в гранулометрическом спектре, которая отчетливо наблюдалась в четвертичном элювии. Во-вторых, в древней коре амфиболитов Украины нарушается унаследованность в распределении элемента по фракциям: в верхней зоне оно достаточно резко отличается от нижней и средней зон. В нижних зонах профиля содержания Pb несколько увеличиваются в крупных фракциях. В верхней зоне наблюдается резкое увеличение содержания Pb от тонких к грубым фракциям, особенно во фракции $0,01-0,01$ мм. Изучение минерального состава фракций показывает, что в распределении Pb большую роль играют вторично минерализованные продукты: грубые фракции из нижних зон обогащены пиритом и сидеритом. Присутствие сидерита и пирита, главным образом в крупных фракциях нижней и средней зон, обогащает их Pb. В верхней зоне разреза Pb активно перераспределяется вместе с окислами Fe, при этом железистые конкреции богаче в 5–10 раз свинцом, чем вмещающая глина. Концентрирование элемента в конкрециях способствует обогащению им крупных фракций гранулометрического спектра.

Аналогичное распределение в размерных фракциях отмечено и для Co, Ni, Cu.

Выявленные особенности позволяют судить о тенденции элемента концентрироваться с частицами разной размерности.

Еще больший интерес представляет вопрос о том, как реализуется эта тенденция при размыве кор выветривания и в составе каких фракций будет мигрировать главная масса Pb. В каждом конкретном случае это зависит от соотношения фракций в гранулометрическом спектре. Мы рассчитали распределение Pb в размерных фракциях элювия из нижней и верхней зон разрезов Черноморского побережья в районе г. Батуми и о-ва Раротонга (см. табл. 10, 11). Выяснилось, что при содер-

Таблица 9
Распределение Pb в гранулометрическом спектре продуктов выветривания основных пород
(в $n \cdot 10^{-4}\%$)

Разрез	Зона коры выветривания	Фракция, мм			
		1,0–0,1	0,1–0,01	0,01–0,001	< 0,001
Черноморское побережье	Верхняя	13–22 (16)	9–27 (16)	5–23 (14)	12–26 (20)
в районе г. Батуми	Нижняя	8–10 (9)	13–18 (16)	12–22 (18)	22–45 (33)
О-в Паротонга	Верхняя	— (6)	(6)	— (8)	— (7)
	Нижняя	6–8 (7)	5–11 (8)	4–7 (6)	5–15 (10)
Украинский кристаллический щит	Верхняя	3–42 (22)	3–71 (35)	3–7 (5)	— (3)
	Средняя	— (10)	5–10 (8)	— (3)	— (3)
	Нижняя	3–5 (4)	3–9 (5)	3–6 (4)	— (3)

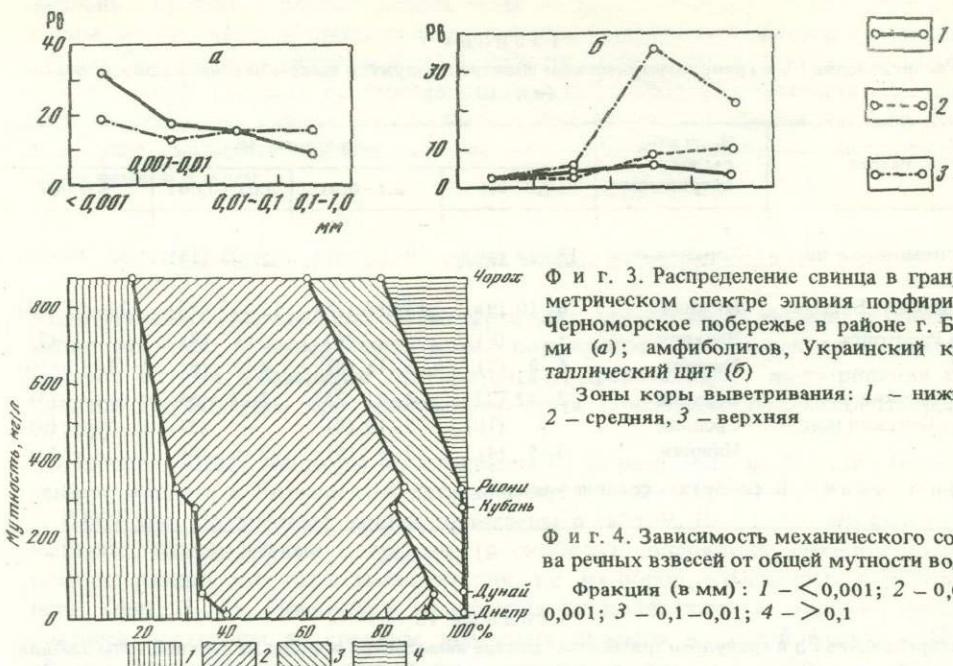
Примечание. В скобках — средние значения.

Таблица 10
Распределение Pb в гранулометрическом спектре выветрелой породы из верхней зоны элювия основной туфолавы о-ва Паротонга

Показатели	Во фракции			Пай элемента, вносимый в породу данной фракцией			От валового содержания в элювии, %		
	1,0–0,1	0,1–0,01	< 0,01	1,0–0,1	0,1–0,01	< 0,01	1,0–0,1	0,1–0,01	< 0,01
Содержание фракции в породе, %	13	30,4	56,6	13	30,4	56,6	13	30,4	56,6
Содержание Pb, $n \cdot 10^{-4}\%$	6	6	7	0,8	1,8	4,0	12,2	27,3	60,5

Таблица 11
Распределение Pb в гранулометрическом спектре двух образцов элювия порфирита
(Батумское побережье)

Номер образца	Показатели	Во фракции			Пай элемента, вносимый в породу данной фракцией			От валового содержания в элювии, %		
		1,0–0,1	0,1–0,01	0,01	1,0–0,1	0,1–0,01	0,01	1,0–0,1	0,1–0,01	0,01
1	Содержание фракции в породе, %	0,7	2,7	96,6	0,7	2,7	96,6	0,7	2,7	96,6
	Содержание Pb, $n \cdot 10^{-4}\%$	13	27	14	0,1	0,7	13,5	0,7	4,9	94,4
3	Содержание фракции в породе, %	4,8	57,3	37,9	4,8	57,3	37,9	4,8	57,3	37,9
	Содержание Pb, $n \cdot 10^{-4}\%$	14	9	30	0,7	5,2	11,4	4,0	30,1	65,9



Ф и г. 4. Зависимость механического состава речных взвесей от общей мутности воды

Фракция (в мм): 1 – $<0,001$; 2 – $0,01-0,001$; 3 – $0,1-0,01$; 4 – $>0,1$

жании песчаной и алевритовой фракций порядка 40%, а пелитовой порядка 60% (о-ва Раротонга) Pb на 60% находится в тонкой части спектра. При содержании песчаной и алевритовой фракций порядка 60%, а пелитовой около 40% (Батумский разрез, нижняя зона) соотношения элементов, связанных с частицами разной размерности, близки к тем, которые наблюдались в разрезе о-ва Раротонга. Отсюда следует, что при размытии кор разного типа распределение Pb во взвесях окажется непостоянным и максимум Pb может локализоваться то в более тонких, то в более грубых фракциях. К этому необходимо добавить, что размытие коры выветривания, затрагивая, как правило, разные зоны профиля, может захватывать и исходные породы, что в еще большей степени будет менять картину распределения и связи Pb с частицами разной размерности при поступлении его в пути миграции. Это обстоятельство заставляет особо изучить формы миграции Pb в речных водотоках.

МИГРАЦИЯ СВИНЦА В РЕЧНЫХ ВОДАХ

ИЗ ИСТОРИИ ВОПРОСА

Вопросы миграции Pb в речных водах освещены в литературе недостаточно. Необходимо упомянуть прежде всего работу М.А. Глаголовой (1959) по изучению характера распределения некоторых элементов между взвешенной и растворенной частями речных взвесей для рек Черноморского бассейна. По данным полуколичественного спектрального анализа, от 6 до 100% Pb переносится реками в составе взвесей.

Аналогичные результаты были получены А.Э. Конторовичем (1968) при изучении форм миграции большой группы химических элементов в реках Западной Сибири: 33–100% от суммарного выноса Pb мигрирует во взвешенном состоянии. Содержание Pb во взвесях паводковых вод Сибири изменяется от 0 до 10,7 мкг/л. Концентрация растворенного Pb составляет 0–4,9 мкг/л.

Г.С. Коновалов и другие (1968), изучавшие распределение микроэлементов в растворенной форме и во взвешенных веществах тридцати крупнейших рек СССР, пришли к выводу о миграции Pb исключительно в виде взвесей: во взвешенных веществах содержится 0–152 мкг/л.

Среднее содержание Pb в речной воде, по А.П. Виноградову (1967), составляет 1×10^{-7} %.

По данным В. Дерума, С. Хайделя и Л. Тиссона (Durum et al., 1960), среднее содержание Pb во взвесях двенадцати рек Северной Америки равно 49 мкг/л. Концентрация растворенного Pb в крупных северо-американских реках изменяется от 0 до 55 мкг/л, составляя в среднем 0,4 мкг/л (Durum, Haffty, 1963).

По подсчетам И. Тарди (Tardy, 1969), р. Бандема (Конго) несет 0,8–1,8 мкг/л растворенного Pb.

Таким образом, вопрос о том, существует ли в речных водах растворенная форма Pb и сколь она значительна до настоящего времени, остается спорным. В гранулометрическом спектре речных взвесей Pb не исследовался.

Мы попытались изучить распределение Pb и других элементов в растворах и гранулометрическом спектре взвеси речных вод (Страхов и др., 1971; Лубченко, Белова, 1973).

МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЯ

Формы миграции Pb изучались в реках Черноморского бассейна автором совместно с И.В. Беловой весной и летом 1968 г. Объектом исследования были паводковые воды Днепра, Дуная, Кубани, Риони и Чороха.

Отбор проб производился в нижнем течении рек на гидропунктах: на Дунае, Риони и Чорохе – в одном пункте, на Днепре и Кубани – в двух. Пробы отбирались на середине рек с глубины 1,5–2 м в полиэтиленовые канистры.

Поскольку в задачу работы входил гранулометрический анализ с последующим определением во фракциях малых элементов, необходимо было отобрать достаточно большое количество исходного материала. Поэтому в каждом пункте первоначально

было взято по 500–550 л воды, затем, на месте взятия, пробы сгущали фильтрованием, получали пульпу (концентрат взвеси) и раствор. Объем пульпы составлял 35–40 л. Пульпу и раствор помещали в темные полиэтиленовые канистры емкостью 10 и 20 л, заливали 5–10 мл хлороформа и парафинировали, тем самым подавляя деятельность микроорганизмов.

Фильтрование производилось через бактериальные фильтры марки Ф-5 типа 1-а с размером максимальных пор 1,5–1,8 мкм при помощи вакуумного насоса модели ВН-461 М. В полевых условиях насос работал от бензинового двигателя "Ульяновец" УД-1. В полученном фильтрате не отмечено даже следов опалесценции, что свидетельствует о полном отделении взвешенных веществ, включая коллоиды. Отфильтрованные растворы речных вод выпаривали досуха на водяной бане.

Пульпу каждой пробы помещали в большие стаканы (емкостью 10 л) и делили на фракции отмучиванием исходя из зависимости между размером зерен и скоростью осаждения в воде. Никакой предварительной обработки проб не производили. Для предотвращения слипания частиц и разрушения агрегатов периодически взвесь на дне стаканов растирали резиновой пробкой. Величину осаждающихся частиц контролировали под микроскопом.

В результате отмучивания были получены три фракции: > 0,01; 0,01–0,001; < 0,001 мм. Собранные фракции переносили в фарфоровые чашки и выпаривали на водяной бане, а затем высушивали на воздухе.

В речных водах свинец определяли в растворах и в размерных фракциях взвесей (30 определений Pb).

МЕХАНИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ФРАКЦИЙ ВЗВЕСЕЙ

Анализ механического состава речных взвесей (табл. 12, см. фиг. 4,а) показал, что содержание той или иной фракции зависит от общей мутности воды, т.е. на гранулометрии взвесей отражается рельеф водосбора. Так, у равнинного Днепра содержание фракции < 0,001 повышено сравнительно с тем, что наблюдается у рек, дренирующих водосборы с более расщепленным рельефом (Кубань, Рионы, Чорох). Главное влияние рельефа оказывается на общей массе сбрасываемой рекой муты, что резко варьирует в мутностях рек.

Фракции < 0,01 мм исследовали при помощи рентгеноструктурного анализа с предварительным извлечением рентгеноаморфных веществ по методу О.П. Мира и М.Л. Джексона (Mehra, Jackson, 1960). Анализ проведен в Почвенном институте им. В.В. Докучаева Н.П. Чижиковой.

Алевритовые фракции (0,1–0,01 мм) взвесей были исследованы микроскопически в ГИН АН СССР Г.Ю. Бутузовой.

Таблица 12
Механический состав речных взвесей

Река	Пункт отбора пробы	Минерализация, мг/л	Мутность, мг/л	Выход фракций, %			
				> 0,1	0,1–0,01	0,01–0,001	< 0,001
Днепр	Запорожье	260,6	7	Сл.	9,35	51,80	35,83
	Новая	327,7	7	"	10,07	49,05	40,88
	Каховка						
Дунай	Вилково	152,7	62	0,24	7,42	58,31	34,03
Кубань	Краснодар	80,8	286	0,70	21,19	43,11	30,00
	Темрюк	200,0	270	0,21	14,32	51,39	34,08
Рионы	Поти	113,9	328	0,96	14,28	57,93	26,83
Чорох	Батуми	134,8	878	21,48	18,29	43,95	16,28

Т а б л и ц а 13
Минералогическое исследование фракций речных взвесей

Река	Фракция, мм	
	< 0,01	0,1–0,01
Днепр (Запорожье, Каховка)	Слюдя – монтмориллонитовое смешанно-слойное образование Хлорит (триоктаэдрический) Слюдя серицит-мусковитового типа Тальк Доломит Плагиоклазы Кварц	Фракция практически отсутствует
Дунай (Вилково)	Смешанно-слойная слюда – монтмориллонитовое образование (преобладает) Гидрослюдя Каолинит Хлорит Смешанно-слойное хлорит-монтмориллонитовое образование Кварц Доломит Плагиоклазы	Кварц Мусковит Калиевые полевые шпаты Биотит
Кубань (Краснодар, Темрюк)	Слюдя – монтмориллонитовое образование (основной компонент) Гидрослюдя серидит-мусковитового типа Каолинит Хлорит (триоктаэдрический) Доломит Плагиоклазы	Кварц Полевые шпаты (много) Обломки эфузивов, глинистых сланцев, кремнистых пород Роговая обманка Эпидот
Риони (Поти)	Монтмориллонит (преобладает) Каолинит Гидрослюдя мусковит-серицитового типа Хлорит Минерал группы цеолитов	Обломки осадочных и метаморфизованных пород Обломки эфузивов (хлоритизированных и ожелезненных) Кварц Обрывки растительной органики Калиевые полевые шпаты (сильно измененные) Вулканическое стекло (редко)
Чорох (Батуми)	Монтмориллонит (преобладает) Каолинит Гидрослюдя мусковит-серицитового типа Хлорит Минерал группы цеолитов	Обломки свежих молодых эфузивов Кварц Вулканическое стекло Калиевые полевые шпаты (свежие) Плагиоклазы Биотит

Минералогический состав взвесей охарактеризован в табл. 13. В то время как глинистые минералы во всех изученных реках довольно однообразны: гидрослюдя, монтмориллонит, хлорит, каолинит, смешанно-слоистые минералы с примесью иногда цеолитов (Риони, Чорох), иногда кварца и доломита, состав алевритовой фракции заметно меняется. Особенно важно, что минералы этой фракции в Чорохе свежие в них резко увеличено содержание пирокластики и чистого вулканического стекла, присутствует много неизменных калиевых полевых шпатов; в дунайской взвеси нет обломков эфузивов и содержится лишь обломки пород осадочных, притом выветрелых; взвесь р. Кубани занимает промежуточное положение. Эти особенности минерального состава взвесей следует отнести за счет различий состава пород водосборов.

СВИНЕЦ В СУХИХ ОСТАТКАХ И ВО ВЗВЕСЯХ РЕЧНЫХ ВОД

При изучении форм миграции Pb в речных водах необходимо выяснить действительно ли отсутствуют его растворы в речной воде, как утверждают Г.С. Коновалов и другие, или они существуют, но не были обнаружены по каким-то причинам.

Определения Pb в сухих остатках однозначно решают этот вопрос (табл. 14). Растворенный Pb в речных водах все же присутствует, хотя обычно в очень низких концентрациях: $0,8 \times 10^{-4}$ – $0,9 \times 10^{-4}\%$. То, что Pb в растворенном виде не был обнаружен Г.С. Коноваловым и другими, вероятно, следует объяснить недостаточной чувствительностью метода определения.

Таблица 14
Pb в сухих остатках речных вод

Река	Пункт отбора пробы	Минерализация, мг/л	Мутность, мг/л	Содержание Pb к высушенному веществу, %
Днепр	Запорожье	260,6	7	0,00140
Дунай	Вилково	152,7	62	0,00080
Кубань	Темрюк	200,0	270	0,00008
	Краснодар	80,8	286	0,00008
Риони	Поти	113,9	328	0,00009
Чорох	Батуми	134,8	878	0,00007

Таблица 15
Формы миграции Pb в речных водах

Река	Пункт отбора пробы	Мутность, мг/л	Содержание Pb, мкг/л		Соотношение между растворенной и взвешенной формами миграции Pb, % от общего содержания элемента в речных водах	
			раствор	взвесь	раствор	взвесь
Днепр	Запорожье	7	3,64	1,52	70,5	29,5
Дунай	Вилково	62	1,20	10,72	10,1	89,9
Кубань	Темрюк	270	0,16	11,97	1,3	98,7
	Краснодар	286	0,06	8,15	0,7	99,3
Риони	Поти	328	0,10	12,10	0,8	99,2
Чорох	Батуми	878	0,09	25,28	0,4	99,6

Принимая во внимание растворимость минеральных соединений Pb, содержание его в речных водах может достигать $2,0 \times 10^{-7} - 2,5 \times 10^{-7}\%$. Это гораздо ниже того, что реально растворено в речной воде. Подтверждается известный факт, что содержание элементов в растворах речных вод зависит от растворимости их минеральных форм, но не соответствует произведениям растворимости в дистиллированной воде.

Несмотря на то что Pb в растворенной форме был нами определен во всех исследованных пробах, все же главной формой миграции элемента в речных водах является, несомненно, перемещение его в составе тонкой и тончайшей терригенной взвеси (табл. 15).

Приведенные данные показывают, что во взвешенной форме переносится до 99,6% свинца. Наибольшее количество Pb во взвесях (до 25,3 мкг/л) наблюдается в горных реках (Чорох, Рионы, верховья Кубани), в реках с самой большой мутностью воды. И наоборот, для рек с небольшой мутностью (Дунай, Днепр) характерны наиболее высокие содержания растворенного Pb (до 3,64 мкг/л в Днепре) и низкие – во взвесях.

Таким образом, для Pb, как было установлено раньше для других малых элементов (Страхов и др., 1954, Страхов, 1961, 1968, Глаголева, 1959), наблюдается зависимость форм миграции элемента не только от физико-химических свойств, но также и от физико-географических условий, в частности от рельефа водосборов, от степени развития выветривания, когда при небольших содержаниях в реке взвешенных веществ повышается роль растворенной формы Pb.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОМ СПЕКТРЕ ВЗВЕСЕЙ

Геохимическая подвижность элементов проявляется не только в увеличении роли растворов в общей массе вносимого в бассейн материала, но и характерном для элемента распределении в гранулометрическом спектре взвесей. Как видно из табл. 16, в речных взвесях наблюдается отчетливое тяготение Pb к накоплению в пелитовой и особенно в тонкопелитовой фракциях.

То же отмечается и у Co, Fe, Ni, Mo, Cu, W, Zn, причем по интенсивности аккумуляции в самой тонкой фракции Pb уступает только Zn:

[Ti, Zr, Cr, V] – Mn – Co – Fe – Ni – Cu – Mo – W – P – Pb – Zn → возрастание роли тонкопелитовой фракции.

Наряду с одинаковым характером распределения Pb по фракциям во всех реках, отмечаются значительные колебания концентраций Pb в одинаковых фракциях

Таблица 16
Pb во фракциях речных взвесей

Река	Пункт отбора пробы	Мутность, мг/л	Содержание Pb во фракциях					
			$n \cdot 10^{-4} \%$			% от Pb вал		
			1	2	3	1	2	3
Днепр	Запорожье	7	110	195	270	4,6	46,7	48,7
Дунай	Вилково	62	84	138	254	3,9	46,4	49,7
Кубань	Темрюк	270	32	42	53	10,4	48,8	40,8
	Краснодар	286	20	23	44	15,0	38,6	46,4
Рионы	Поти	328	20	30	62	7,8	47,1	45,1
Чорох	Батуми	878	29	32	58	18,3	47,9	32,8
Среднее						10,0	46,1	43,9

П р и м е ч а н и е. Фракции (в мм): 1 – 0,1–0,01; 2 – 0,01–0,001; 3 – $< 0,001$.

разных рек: 20×10^{-4} – $10 \times 10^{-4}\%$ для фракции 0,1–0,01 мм; 23×10^{-4} – $195 \times 10^{-4}\%$ для фракции 0,01–0,001 мм; 44×10^{-4} – $270 \times 10^{-4}\%$ для фракции $< 0,001$ мм. Это можно объяснить, по-видимому, особенностью их минерального состава. Следует отметить, что самые высокие концентрации Pb были определены во всех фракциях рек Днепра и Дуная, т.е. в тех реках, где наблюдаются максимальные содержания Pb в растворах.

Роль каждой фракции в миграции Pb зависит от механического состава взвесей и определяется общим количеством взвешенных веществ. В горных реках с большой мутностью, где явно преобладает крупнопелитовая фракция, она, естественно, и является основным носителем всей массы Pb (в р. Чорох, например, до 48% Pb переносится в составе крупнопелитовой фракции). По мере уменьшения общего количества взвесей становится главенствующей ролью тонкопелитовой фракции в миграции Pb (около 49% Pb в Днепре и Дунае падает на долю фракции $< 0,001$ мм).

РОЛЬ СОРБЦИИ В МИГРАЦИЯХ СВИНЦА В РЕКАХ

На формы миграции элемента оказывают большое влияние и процессы сорбции, поскольку малые элементы переносятся речными водами частично в решетках неразложенных минералов магматических и метаморфических пород, частично в адсорбированном состоянии на поверхности мицелл глинистых минералов, железистых, марганцевых и кремневых гелей (Страхов и др., 1954).

От процессов сорбции может зависеть устойчивость минеральных соединений элемента в растворах при размывании речными водами различных пород. Расчеты и опыты К. Краускопфа (Krauskopf, 1956) доказывают, что лучшим адсорбентом для большинства тяжелых металлов является коллоидная гидроокись Mn. Элементы Pb, Cu и Zn адсорбируются более сильно и более стойко, чем другие малые элементы. По данным А. Хаммера (Hammer, 1955), Pb и Cu хорошо сорбируются минералами группы каолинита. Чтобы проиллюстрировать значение сорбции (оценить ее величину и избирательный характер), мы определяли Pb и другие малые элементы в образцах фракций после удаления из них аморфных окислов Fe и Mn по методу О. Мира и М. Джексона (Mehra, Jackson, 1960). Результаты приведены в табл. 17.

По полученным данным 32–72% Pb во фракциях связано с аморфными окислами Fe и Mn. По возрастанию сорбции аморфными окислами Fe и Mn Pb занимает место между Cu и Co ($V - Cr - Ga - Ni - Co - Pb - Cu \rightarrow$ увеличение степени сорбции).

Таблица 17
Величина сорбции Pb аморфными окислами Fe и Mn

Река	Пункт отбора пробы	Фракция $< 0,001$ мм				Фракция 0,01–0,001 мм			
		Содержание Pb, $n \cdot 10^{-4}\%$		Pb, связанный с аморфными окислами, %	Содержание Pb, $n \cdot 10^{-4}\%$		Pb, связанный с аморфными окислами, %		
		общее	после удаления аморфных окислов		общее	после удаления аморфных окислов			
Дунай	Вилково	254	90	65,6	138	38	72,5		
Кубань	Краснодар	44	30	32,9	42	24	6		
Риони	Поти	62	38	39,3	30	16	46,7		
Чорох	Батуми		Не опр.		Не опр.	32	11	65,6	

Активное сорбционное поглощение Pb коллоидами и субколлоидами повышает его геохимическую подвижность, несмотря на незначительную роль растворов в его миграции. Безусловно, величина сорбции зависит от сорбента и ряд изменится, если взять другой сорбент. Наш опыт только подчеркивает роль сорбции в миграции элементов. В этой связи можно говорить и о сорбционной активности различных пород к Pb. Поэтому влияние петрографического состава размываемых пород на концентрацию элемента может быть двояким; с одной стороны, — как источник растворимых минеральных соединений, с другой, — как активный сорбент.

Итак, Pb мигрирует и в составе звезд, особенно в тонкопелитовой фракции, и в растворе. Тип миграции элемента, в частности Pb, определяется не только формами (растворенной или взвешенной), но и тем, в какой фракции звезды он преобладает, ролью этой фракции в составе звезды, а также сорбируемостью элемента.

Так как элементы различаются по степени обогащения той или иной фракции речной звезды, тонкопелитовая фракция выступает как активная форма миграции и так же, как растворенная форма, определяет миграционную способность элементов. Поэтому геохимическая подвижность элемента отражает роль этих двух активных форм в его миграции.

СВИНЕЦ В ОСАДКАХ ТИХОГО ОКЕАНА

СОСТОЯНИЕ ЗНАНИЙ

Данных по геохимии свинца в океанах очень немного, хотя самый факт его накопления в пелагических илах, а особенно в Fe-Mn конкремциях, хорошо известен.

Е. Гольдберг и Г. Аррениус (Goldberg, Arrhenius, 1958) исследовали образцы пелагических осадков Тихого океана. В образцах, взятых с 17 станций, содержание Pb изменялось от 50×10^{-4} до $260 \times 10^{-4}\%$. Авторы показали, что высокие концентрации Pb в глубоководных отложениях — терригенного происхождения. Они предполагали, что значительная часть Pb в красной глине содержится в рассеянных магнетитовых минералах, часть включена в решетки пелагических глинистых минералов. Большая роль в накоплении Pb принадлежит сорбционным процессам (действию коллоидной гидроокиси железа).

К Ведеполь (Wedepohl, 1960), используя данные Е. Гольдберга и Г. Аррениуса, пришел к выводу о вулканическом происхождении Pb в пелагических осадках.

С. Эл.-Векил и Дж. Райли (El-Wakeel, Riley, 1961) определили Pb в образцах пелагических осадков Тихого, Атлантического и Индийского океанов. В 16 образцах тихоокеанских осадков содержание Pb составило 120×10^{-4} — $300 \times 10^{-4}\%$, в среднем — $181 \times 10^{-4}\%$. По мнению авторов, от 1/2 до 1/3 элемента входит в состав железо-марганцевых минералов, попадая в осадки из океанских вод путем адсорбции или химического осаждения. Авторы придерживаются точки зрения о терригенном происхождении микроэлементов в осадках.

По данным Т. Чжоу и К. Паттерсона (Chow, Patterson, 1962), содержание Pb в осадках северной части Тихого океана (по 15 образцам) составляет 5×10^{-4} — $62 \times 10^{-4}\%$, в осадках южной части по 18 образцам) — 22×10^{-4} — $320 \times 10^{-4}\%$. Исследователи пришли к выводу, что основная часть Pb в пелагических осадках накапливается за счет Pb, растворенного в морской воде. Растворенный Pb выпадает химическим путем, что контролируется процессами окисления и осаждения растворенного Mn. В океанах растворенный Pb образуется в результате процессов денудации на континентах. В осадках основная часть Pb находится в железо-марганцевых минералах. Между Pb и Mn существует прямая зависимость и в илах, и в Fe-Mn конкремциях.

К. Бостром и М. Петтерсон (Bostrom, Peterson, 1966) обратили внимание на необычайно высокие концентрации ряда микроэлементов в юго-восточной части Тихого океана — в районе Срединного океанического хребта. Содержание Pb в осадках этого района океана достигают 200×10^{-4} — $460 \times 10^{-4}\%$. Накопление элементов авторы объясняют влиянием вулканических процессов. Для сравнения были исследованы образцы из северных широт Тихого океана, которые оказались намного беднее свинцом (50×10^{-4} — $130 \times 10^{-4}\%$).

Распределение Pb в толще тихоокеанских осадков рассмотрено С. Ландергреном и О. Джоэнзу (Landergren, Joensun, 1965) на примере одной колонки (25 образцов) в юго-западной части океана. Здесь содержание Pb изменяется от 15×10^{-4} до $45 \times 10^{-4}\%$, в среднем — $32 \times 10^{-4}\%$.

В. Свансон и другие (Swanson et al., 1967) определили Pb в семи образцах тихоокеанских осадков из северных широт. Концентрация Pb в них составляет в среднем $33 \times 10^{-4}\%$.

В работе Т. Гронана (Gronon, 1969) приведены данные по содержанию Pb и других рассеянных элементов в 26 образцах осадков Тихого океана. В осадках северной части океана содержание Pb изменяется от 20×10^{-4} до $40 \times 10^{-4}\%$, южной части — от 40×10^{-4} до $130 \times 10^{-4}\%$.

Образцы осадков Тихого, Индийского и Атлантического океанов, взятые вдоль Срединного океанического хребта, исследовал А. Горовец (Horowitz, 1970) на содержание Pb, Ag, Sn, Tz, Zn. Содержание Pb в 34 образцах тихоокеанских осадков составляет $20 \times 10^{-4} - 57 \times 10^{-4}\%$. Изучение осадков показало, что процессы, связанные с активным океаническим хребтом, влияют на распределение элементов. Самые высокие содержания элементов отмечаются в Тихом океане (в среднем — $123 \times 10^{-4}\% Pb$), средние — в Индийском ($79 \times 10^{-4}\% Pb$) и минимальные — в Атлантическом ($46 \times 10^{-4}\% Pb$). Такой характер распределения А. Горовец объясняет степенью активности океанического хребта в разных океанах.

Данные о накоплении Pb в железо-марганцевых конкрециях известны из работ К. Ведеполя (Wedepohl, 1960), Дж. Меро (Mero, 1962), Т. Чжу и К. Паттерсона (Chow, Patterson, 1959, 1962), Н.С. Скорняковой и П.Ф. Андрушенко (1964, 1970).

В работах Викмана (Wickman, 1948), К. Паттерсона, Г. Гольдберга, М. Ингрема (Patterson et al., 1953), Т. Чжу, К. Паттерсона (Chow, Patterson, 1959, 1962) приведены результаты по определению изотопного состава свинца в океанических железо-марганцевых конкрециях и в пелагических осадках. Изотопный состав Pb из конкреций сравним с изотопным составом Pb осадков, в которых находятся конкреции. Была установлена взаимосвязь между местом накопления Pb и его изотопным составом, что позволило подойти к вопросу о происхождении Pb в пелагических осадках.

Данные различных исследователей относительно содержания Pb в океанической воде (в $n \cdot 10^{-9}\%$) следующие:

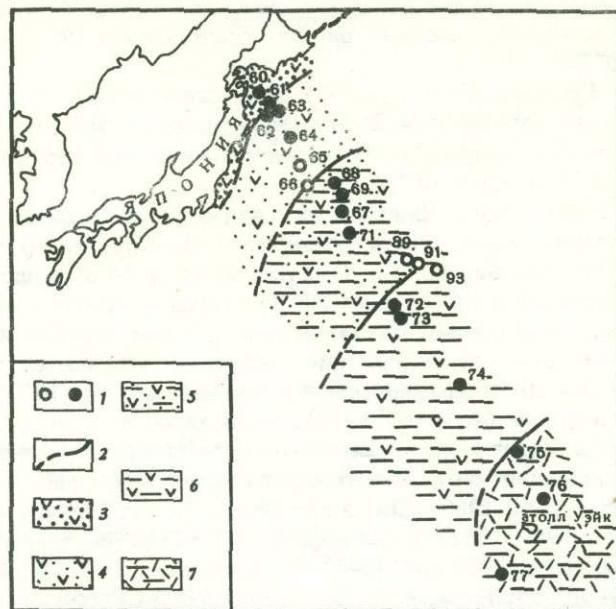
Chow (1958)	15	Tatsumoto, Patterson (1963)	6
Chow, Patterson (1962)	30	Виноградов	3
Goldberg (1961)	10		

Итак, все немногочисленные опубликованные в литературе исследования, касающиеся распределения Pb в Тихом океане, относятся в основном к пелагическим красным глинам. Существует две точки зрения относительно источника элемента в океанических осадках: терригенный и вулканогенный. Необходимо также добавить, что данные отдельных исследователей по содержанию Pb в тихоокеанских осадках резко расходятся, особенно данные С. Эл-Векила и Дж. Райли, а также Е. Гольдберга и Г. Аррениуса для северной части океана. Вероятной причиной расхождения мы считаем завышение цифр по Pb у названных авторов в результате систематической ошибки метода определения элемента.

Нами было изучено распределение Pb в разных литолого-фаунистических типах глубоководных тихоокеанских отложений. (Лубченко, 1974, 1976).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННОГО ПРОФИЛЯ

Характеристику распределения Pb в Тихом океане целесообразно начать с профиля от берегов Японии в направлении Маршалловых островов. Общая протяженность профиля — более 4 тыс км (фиг. 5, 6-вкладка). Профиль пересекает узкий островной шельф с минимальными глубинами до 200 м, континентальный склон с глубинами до 2110 м, Японский желоб с максимальными глубинами до 8000 м и расчлененную холмистую равнину океанического дна Северо-Западной котловины с глубинами 5300—6030 м. На юге котловины находится гряда подводных гор Маркус-Уэйк-Неккер (Срединно-Тихоокеанские горы), а в центральной части — поднятие (возвышенность Шатского).

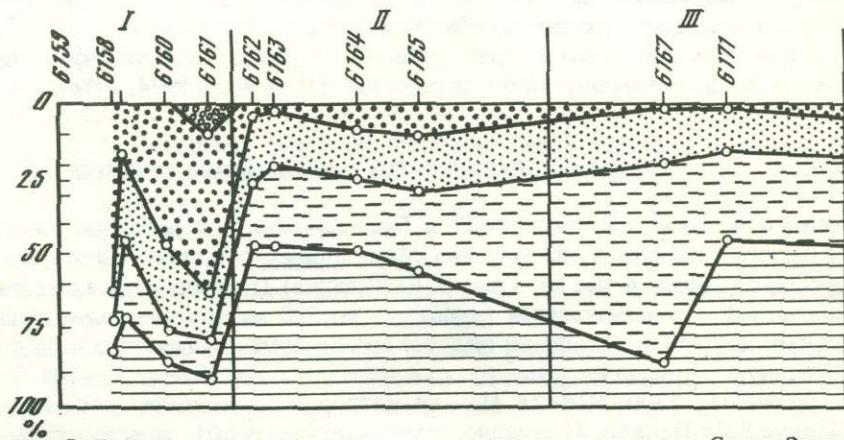


Ф и г. 5. Местоположение литологического профиля через Северо-Западную котловину Тихого океана

1 – станции рейса 46, "Витязь"; 2 – границы распространения литолого-фацальных типов осадков; литолого-фацальные типы осадков (3–7): 3 – прибрежные вулканогенно-терригенные; 4 – гемипелагические кремнисто-глинистые; 5 – глубоководные пелагические глины переходного типа; 6 – пелагические (красные) глины с рассеянным вулканическим пеплом; 7 – то же с цеолитами

В направлении от берега к центру котловины Н.А. Лисицына и О.А. Дворецкая (1972) выделяют четыре типа осадков (фиг. 7): вулканогенно-терригенные осадки приматериковой зоны (I); гемипелагические кремнисто-глинистые илы (II); глубоководные пелагические глины переходного типа (III); глубоководные пелагические (красные) глины (IV).

Вулканогенно-терригенные осадки прибрежной зоны шельфа и островного склона (ст. 6159, 6158, 6160, 6161) представлены плохо сортированными песками и алевролитами с большим количеством грубообломочного материала (до 78–80%). Ширина зоны примерно 300 км. Восстановленные осадки этой зоны состоят из продуктов переотложения основных пород островной дуги (андезитов) с примесью



Ф и г. 7. Гранулометрический состав поверхностного слоя осадков Северо-Западной котловины Тихого океана

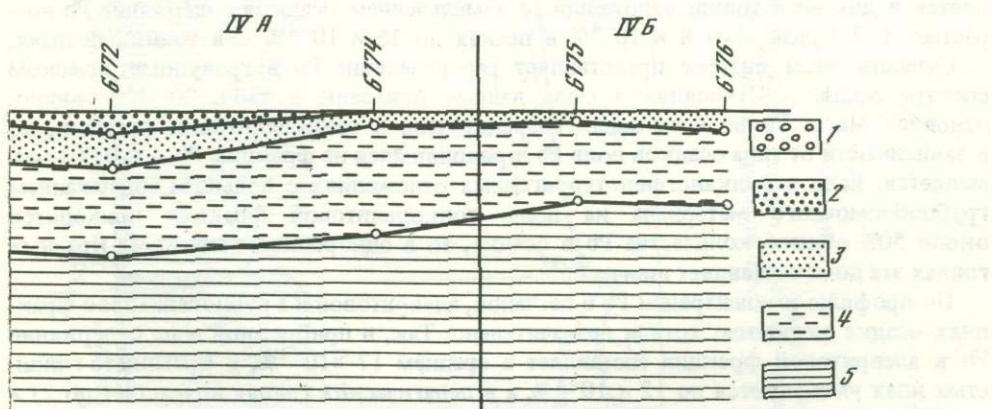
пирокластического материала, кремнистых и карбонатных организмов. Глинистая фракция осадков состоит из монтмориллонита (более 50%), хлорита и гидрослюды. Из аутигенных минералов отмечены микровкрапления сульфидов (2–5%), зерна глауконита и чешуйки хлорита.

В зоне гемипелагических осадков, покрывающих нижнюю часть склонов и дно глубоководного Японского желоба и краевую часть равнины дна Северо-Западной котловины (ст. 6162, 6163, 6164, 6165, 6166), распространены более тонкие кремнисто-глинистые илы. Ширина зоны около 500 км. Количество терригенной примеси в осадках сокращается до 6–13%, а содержание субколлоидной фракции достигает иногда 44–55%. Это слабо сортированные мелкие и крупные пелиты. Осадки в целом восстановленные, но начиная со станции 6163 вверху их появляется небольшая окисленная пленка толщиной 1–2 см. Состав обломков и глинистой фракции такой же, как в прибрежной зоне. Со станции 6164 растет примесь кислых вулканических стекол риолит-дацитового состава. Для осадков II зоны характерно заметное обогащение кремнеземом (до 18% SiO_2 аморф.) за счет кремнистых организмов. Количество глауконита уменьшается, сульфиды железа присутствуют в тех же количествах, что и в прибрежных осадках.

В глубоководных пелагических глинах переходного типа (ст. 6163, 6169, 6167, 6171) происходит смена восстановленных осадков окисленными, резкое сокращение обломков пород суши (не более 4–10%) и количества кремнистых микроорганизмов (2–5%). Пелитовая фракция иногда составляет более 80%, но в отдельных разрезах преобладает крупный пелит (до 67%) и повышенное содержание алевролита (до 18%). Меняется состав обломков: для осадков этой зоны характерно максимальное содержание пирокластического материала (кислые стекла, обломки пемзы). В поверхностном слое появляются Fe–Mn конкреции, имеющие зачаточный характер. Глауконит встречается чрезвычайно редко, сульфиды железа – локально.

Глубоководные пелагические красные глины центральных областей Северо-Западной котловины (ст. 6172, 6173, 6174, 6175, 6176, 6177) отличаются крайне однородным строением разреза – пелитовая фракция составляет 81–99%, причем содержание тонкого пелита достигает иногда более 97,5%, т.е. наиболее тонкие, хорошо сортированные однородные осадки профиля. В субколлоидной фракции осадков отмечается преобладание диоктаэдрических гидрослюд (более 50%) над монтмориллонитом. Песчано-алевритовая примесь (от долей процента до 6%) включает терригенные зерна кварца и полевого шпата, обломки кремнистых организмов. В толще ила рассеяны многочисленные пепловые частицы, постепенно сменяющиеся в наиболее удаленных станциях цеолитами. В осадках поверхностного слоя содержатся многочисленные Fe–Mn конкреции.

Было исследовано 220 образцов Японского профиля (18 станций с вертикальными разрезами, 120 размерных и 25 мономинеральных фракций, 10 Fe–Mn конкреций).



Фракции (в мм): 1 – $> 1,0$; 2 – 1,0–0,1; 3 – 0,1–0,001; 4 – 0,01–0,001;
5 – $< 0,001$

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА
ПО ОСНОВНЫМ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИМ ТИПАМ ОТЛОЖЕНИЙ
И В ИХ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОМ СПЕКТРЕ

Осадки разных литолого-фациальных зон Японского профиля резко отличаются по своему гранулометрическому составу. Это хорошо видно на профиле фиг. 8, где показан гранулометрический состав поверхностного слоя осадков (Лисицына и др., 1973).

Плохо сортированные пески прибрежной зоны с медианным диаметром $M_d = 0,21\text{--}0,25$ мм и коэффициентом сортировки $S_0 = 7\text{--}10$ сменяются крупными и мелкими пелитами гемипелагической области с M_d частиц — $0,0008\text{--}0,0018$ мм и $S_0 = 4,5\text{--}8,4$. Крупные и мелкие пелиты зоны глубоководных пелагических глин переходного типа имеют $M_d = 0,0008\text{--}0,004$ мм и $S_0 = 2,59\text{--}4,6$. Заканчивается профиль пелагическими красными глинами с содержанием пелитовой фракции 81—97%, M_d частиц — не более 0,0009 мм и $S_0 = 2,4\text{--}4,5$. Следовательно, от берега к центру бассейна происходит увеличение дисперсности осадков, повышение степени их сортировки.

Необходимо отметить, что утончение осадков происходит не плавно и последовательно, а с колебаниями и скачками, особенно заметными в прибрежной зоне. Так, пески (ст. 6159) сменяются грубыми пелитами (ст. 6158), после которых идут алевриты (6160) и опять пески (ст. 6161). Колебания гранулометрического состава осадков объясняются локальными перемывами только что отложенного материала вследствие неустойчивого гидродинамического режима в прибрежной зоне. В результате перемывов более тонкие частицы выносятся в пелагические области, а более грубые накапливаются.

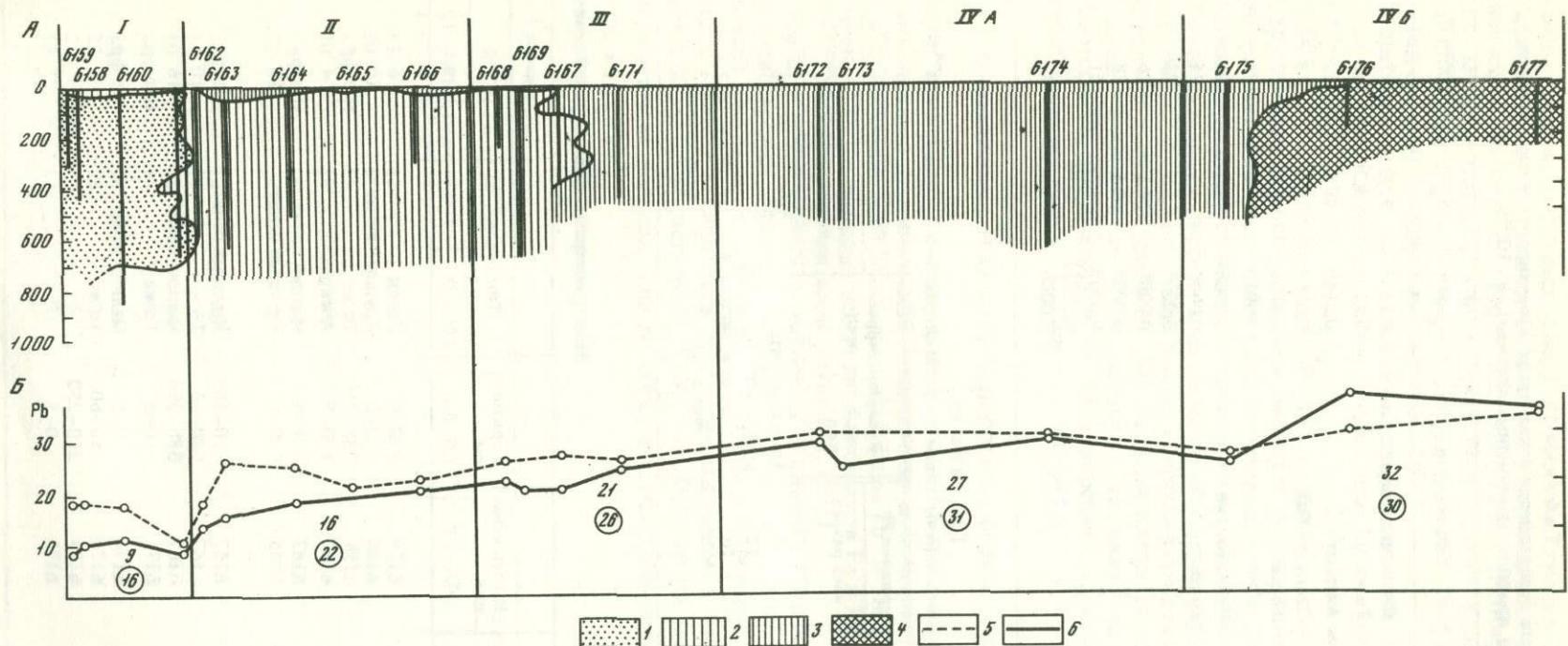
Аналогичная картина наблюдается и для всей толщи отложений: в пелагическом направлении происходит измельчение осадков от грубых, плохо сортированных песков прибрежной зоны до однородных тонких глин центральных областей Северо-Западной котловины. Смена одних осадков другими происходит несогласованно на разных уровнях разреза.

Поскольку изменение гранулометрического состава не могло не отразиться на накоплении элементов в осадках, интересно посмотреть как распределяется Pb по основным гранулометрическим типам отложений изученного профиля.

В табл. 18 и 19 представлены конкретные определения и средние содержания Pb в различных гранулометрических типах поверхностного слоя и в толще осадков. Из приведенных данных видно, что содержания Pb в поверхностном слое возрастают от песков ($10 \times 10^{-4} \text{--} 17 \times 10^{-4}\%$, в среднем $13,5 \times 10^{-4}\%$), к тонким пелитам ($20 \times 10^{-4} \text{--} 31 \times 10^{-4}\%$, в среднем $26 \times 10^{-4}\%$), т.е. тонкие пелиты по сравнению с песками богаче Pb примерно в два раза. Такая же закономерность сохраняется и для всей толщи отложений: с измельчением осадков содержание Pb возрастает в 3,2 раза — от $8 \times 10^{-4}\%$ в песках до $26 \times 10^{-4}\%$ — в тонких пелитах.

Существенный интерес представляет распределение Pb в гранулометрическом спектре осадков. Относящиеся сюда данные показаны в табл. 20. Как видно, основная масса Pb во всех зонах сосредоточена в тонкопелитовой фракции, но в зависимости от типа осадков доля Pb, приходящаяся на фракцию Pb — $<0,001$ мм, меняется. Если в вулканогенно-терригенных отложениях с большим содержанием грубообломочного материала на долю тонкопелитовой фракции приходится около 50% общего количества Pb в осадке, то в однородных тончайших красных глинах эта доля составляет иногда 85%.

По профилю концентрации Pb в песчаной, алевритовой и крупнопелитовой фракциях осадка меняются, хотя и незначительно. Так, в прибрежной зоне содержание Pb в алевритовой фракции составляет в среднем $17 \times 10^{-4}\%$, в кремнисто-глинистых илах уменьшается до $12 \times 10^{-4}\%$, а в пелагических глинах возрастает до $21 \times 10^{-4}\%$. Подобное изменение содержания Pb в размерных фракциях зон может быть связано с изменением от берега к пелагиали минерального состава отложений. В нашем случае прибрежные терригенные осадки, обогащенные обломками ос-



Фиг. 8. Геохимический профиль (А) и распределение средних содержаний Pb (Б) в осадках Северо-Западной котловины Тихого океана (в $\mu\text{g/g}$)

1 - < 10 ; 2 - 10-20; 3 - 20-30; 4 - > 30 ; 5 - распределение содер-

жаний Pb в поверхностном слое; 6 - в толще осадков (среднее по станциям). Цифры в нижней части профиля - среднее содержание Pb в поверхностном слое для зон. Цифры в кружках - среднее содержание Pb в толще зон.

Таблица 18

Содержание Pb в различных гранулометрических типах поверхностного слоя осадков Японского профиля (конкретные анализы), $n \cdot 10^{-4}\%$

Номер станции	Глубина, см	Тип осадков	M_d , мм	S_0	Содержание Pb
6159	0-5	Песок мелкозернистый	0,16	32,0	17
6161	0-5	То же	0,21	5,2	10
6160	0-5	Алеврит мелкий	0,0140	29,0	17
6158	0-5	Пелит грубый	0,0064	8,6	18
6165	0-5	То же	0,0018	8,4	22
6167	0-10	"	0,0040	2,6	28
6162	0-5	Пелит тонкий	0,0008	6,4	20
6163	1-5	То же	0,0008	4,5	25
6164	0-4	"	0,0009	5,6	22
6171	0-5	"	0,0008	4,6	26
6172	0-5	"	0,0009	4,5	28
6174	0-5	"	0,0007	3,16	31
6175	1-5	"	0,00055	2,14	26
6176	0-5	"	0,0006	2,8	30

Таблица 19

Распределение Pb по гранулометрическим типам осадков Японского профиля, $n \cdot 10^{-4}\%$

Гранулометрический тип осадков	Среднее содержание Pb		Гранулометрический тип осадков	Среднее содержание Pb	
	поверхностный слой	весь разрез		поверхностный слой	весь разрез
Пески	13,5	8	Тонкие пелиты	26	26
Алевриты	17	12	Отношение		
Грубые пелиты	22,7	16	тонкие пелиты	2	3,2
			пески		

Таблица 20

Pb в размерных фракциях осадков

Литолого-фациальная зона	Номер станции	Горизонт, см	Тип осадка	Содержание Pb	
				$n \cdot 10^{-4}\%$	
				1,0-0,1	
I	6159	0-5	Песок	6	
Вулканогенно-терригенные осадки	6158	0-5	Крупный пелит	10	
	6158	238-250	То же	Hет фр.	
	6160	0-5	Алеврит	4	
II	6163	1-5	Мелкий пелит	Hет фр.	
Гемипелагические кремнисто-глинистые илы	6165	0-5	Крупный пелит	10	
III	6167	0-10	Крупный пелит	Hет фр.	
Глубоководные пелагические глины переходного типа	6167	80-85	То же	10	
	6167	380-390	Мелкий пелит	16	
	6171	0-5	То же	Hет фр.	
IV	6174	0-5	Мелкий пелит	Hет фр.	
Глубоководные пелагические красные глины	6174	50-60	То же	"	
	6174	240-250	"	"	
	6176	0-5	"	"	

новного состава, сменяются илами с прослойками кислых вулканических стекол, а, как известно, содержания Pb в породах уменьшаются по мере увеличения их основности (Виноградов, 1962; Wedepohl, 1956). Поэтому вкрапления кислых пород могут содействовать накоплению Pb в осадках. Концентрация Pb в чистом вулканическом стекле, по нашим данным, достигает 28×10^{-4} – $30 \times 10^{-4}\%$, а в гальках основных пород не превышает $3 \times 10^{-4}\%$.

Содержание Pb в тонкопелитовой фракции, главной носительнице элемента, слегка понижаясь в гемипелагических илах, практически остается на одном уровне во всех зонах профиля – в среднем $39 \times 10^{-4}\%$. В то же время сама фракция $< 0,001$ мм неодинакова в прибрежной и глубоководной областях. От берега к центру возрастает роль коллоидов, меняется состав глинистых минералов – от прибрежных, существенно монтмориллонитовых, глин к глинам с преобладанием гидрослюд. Весьма постоянное содержание Pb в тонкопелитовой фракции объясняется его активным участием в диагенетическом перераспределении элементов при образовании Fe–Mn конкреций. Анализ конкреций свидетельствует о значительном накоплении в них Pb (см. табл. 30). Реальная концентрация Pb в тонкопелитовой фракции, а следовательно, и в осадке для пелагических глин увеличится, если учесть количества Pb, заключенные в Fe–Mn конкрециях, поскольку конкреции формируются из самого тонкого коллоидного материала.

О ПОДВИЖНЫХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ФОРМАХ СВИНЦА В ОСАДКАХ

Весьма интенсивное концентрирование Pb в Fe–Mn конкрециях свидетельствует о его высокой геохимической подвижности и большой роли подвижных форм Pb в осадке. Для выяснения роли этих форм Pb в тихоокеанских осадках мы применили метод удаления несиликатных окислов Fe и Mn (Mehra, Jackson, 1960) и метод солянокислых вытяжек (Пушкина, 1971).

Процесс освобождения от аморфных окислов Fe и Mn заключается в обработке тонкодисперсных фракций осадков с помощью гидросульфат-лимоннокислой системы ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$) с буферным раствором бикарбоната натрия (NaHCO_3). Обработка состоит в следующем: к навеске 1 г пробы добавляется 80 мл 0,5 M раствора $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10 мг 1 н. раствора NaHCO_3 , и смесь нагревается на водяной бане до 80°C , а затем добавляется 2 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Смесь

Северо-Западной части Тихого океана

во фракции							
$n \cdot 10^{-4}\%$			% от Pb _{вал}				
0,1–0,01	0,01–0,001	$< 0,001$	1,0–0,1	0,1–0,01	0,01–0,001	$< 0,001$	
13	12	38	29,9	9,4	8,8	51,9	
20	18	44	6,4	21,8	19,1	52,7	
17	15	28	–	32,0	21,8	48,2	
20	18	41	11,6	35,9	11,0	41,5	
13	6	28	–	13,8	8,2	78,0	
12	8	34	5,2	10,7	10,4	73,7	
16	12	44	–	17,3	46,8	35,9	
14	11	44	0,9	15,5	14,6	69,0	
10	18	40	7,0	8,9	8,9	75,2	
16	14	42	–	8,0	13,7	78,3	
19	24	38	–	2,2	28,1	69,7	
22	28	36	–	3,4	33,5	63,1	
21	19	49	–	2,4	16,3	81,3	
18	12	34	–	4,5	9,7	85,8	

Таблица 21
Величины сорбции Pb аморфными окислами Fe и Mn

Номер станции	Горизонт, см	Фракция, мм	Содержание Pb			Содержание аморфных окислов, %	
			общее в осадке, $n \cdot 10^{-4} \%$	после удаления аморфных окислов $n \cdot 10^{-4} \%$	связанный с аморфными окислами, от общего количества в осадке, %	Fe	Mn
6171	0-5	< 0,001	42	6	85,7	1,59	0,67
6172	0,5	0,01-0,001	12	5	41,6	0,28	0,50
6172	0-5	< 0,001	36	20	44,4	0,38	0,61
6175	1-5	< 0,001	30	15	50,0	1,31	0,32
6176	0-5	< 0,001	34	10	70,1	1,95	0,61
6176	20-40	0,01-0,001	20	5	75,0	1,25	0,84

Таблица 22
Величина извлечения Pb разбавленной кислотой

Номер станции	Горизонт, см	Содержание Pb		
		общее в осадке, $n \cdot 10^{-4} \%$	растворенное в HCl, $n \cdot 10^{-4} \%$	растворенное в HCl, % от общего количества в осадке
6174	20-25	30	26	86,7
6175	120-139	32	29	90,6
6177	0-5	34	30	88,8

выдерживается на водяной бане в течение 15 мин и периодически встряхивается. После обработки смесь центрифугируется, жидкость над осадком сливается, а осадок дважды промывается дистиллированной водой. В осадках, полученных после удаления аморфных окислов Fe и Mn, и в исходных фракциях определяли Pb, Fe, Mn. Содержания аморфных окислов Fe и Mn вычисляли по разности. Полученные результаты представлены в табл. 21.

Как видно из приведенных данных, 46–86% Pb в осадке связано с аморфными окислами Fe и Mn; чем больше содержание аморфных окислов Fe и Mn в осадке, тем большая часть элемента с ними связана.

Метод солянокислых вытяжек заключается в обработке образцов 0,5 н. солянокислым раствором с добавлением солянокислого гидроксилимина с последующим нагреванием. Нерастворимый остаток отфильтровывается и промывается дистиллированной водой. В минеральных нерастворимых остатках и в натуральных образцах определяется Pb. Содержание Pb, растворенного в разбавленной HCl,дается по разности. Результаты приведены в табл. 22.

В солянокислую вытяжку переходит 86,7–90,6% общего количества Pb в осадках. Примерно такие же результаты были получены Т. Чжоу и К. Паттерсоном (Chow, Patterson, 1962): при двухкратной обработке тихоокеанских осадков 6 M HCl с последующим нагреванием извлекалось 87–97% исходного количества Pb.

Эти исследования, имеющие несколько условный характер, показывают, что количество реакционноспособных форм Pb в осадке весьма значительно. Как объяснить столь большое количество подвижного Pb в океанических осадках?

Оно возникает за счет биологического фактора (Страхов и др., 1973). Для Pb, как и для Co, Ni, Cu, As, Mo и других элементов, характерно концентрирование в организмах фито- и зоопланктона (Войнар, 1960; Дитрих, Калле, 1961; Виноградова, Петкович, 1967). В прибрежных районах океана биосом часть взвесей вместе с содержащимися в них микроэлементами перерабатывается в растворы (Харвей, 1948), которые, мигрируя на дальние расстояния, заносятся в центральные части бассейна. В результате гидролиза элементоорганических соединений биологически активные элементы, в том числе и Pb, попадают в осадок, что приводит к их избыточному накоплению (прежде всего реакционноспособных форм) в пелагических илах, а затем и в железо-марганцевых стяжениях.

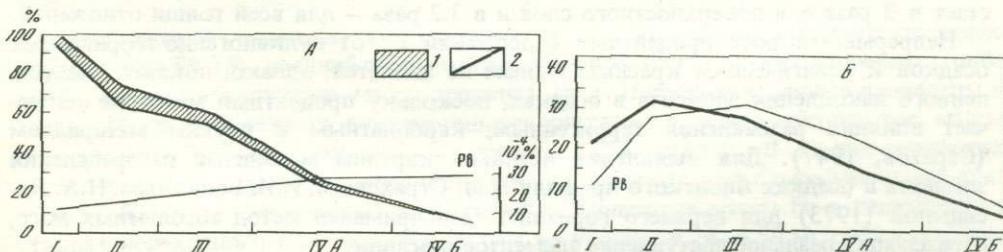
По данным М.А. Глаголовой (1972), количество реакционноспособных форм Fe и Mn на Японском профиле увеличивается в пелагическом направлении. Очевидно, в этом же направлении увеличивается и количество реакционноспособных форм Pb, и количество сорбированного Pb гидроокислами Fe и Mn. Это и приводит к усилению процессов диагенетического перераспределения элемента в пелагических красных глинах и в конечном счете к интенсивному накоплению Pb в Fe-Mn стяжениях океана.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЦЕНТНЫХ СОДЕРЖАНИЙ И АБСОЛЮТНЫХ МАСС СВИНЦА НА ЯПОНСКОМ ПРОФИЛЕ

Характер распределения процентных содержаний Pb в различных типах осадков илюстрирует геохимический профиль (фиг. 9), построенный в изолиниях по методу Н.М. Страхова (1972). Самые низкие содержания Pb наблюдаются в грубых, плохо отсортированных прибрежных вулканогенно-терригенных осадках (2×10^{-4} – $18 \times 10^{-4}\%$, в среднем $9 \times 10^{-4}\%$). В более тонких кремнисто-глинистых илах содержание Pb несколько возрастает (9×10^{-4} – $26 \times 10^{-4}\%$, в среднем $16 \times 10^{-4}\%$). В глубоководных глинах переходного типа концентрации Pb еще больше (14×10^{-4} – $28 \times 10^{-4}\%$, в среднем $21 \times 10^{-4}\%$). И, наконец, в наиболее удаленных от берега хорошо сортированных однородных красных глинах отмечаются максимальные концентрации свинца (21×10^{-4} – $46 \times 10^{-4}\%$, в среднем $29 \times 10^{-4}\%$).

Содержания свинца в осадках по отдельным вертикальным разрезам сравнительно однообразны, отклонения единичны и невелики (табл. 23). Для вулканогенно-терригенных, гемипелагических и частично отложений переходного типа характерно некоторое увеличение концентраций Pb в поверхностном слое осадков. Для пелагических окисленных осадков, содержащих Fe-Mn конкреции, этой особенности не отмечается. Поэтому для пелагической зоны характерно сокращение разницы между минимальными и максимальными значениями и по отдельным колонкам по зоне в целом. В самых удаленных от берега станциях (6176, 6177) наблюдается некоторое увеличение содержания Pb в более глубоких горизонтах по сравнению с поверхностным слоем.

Средние содержания элемента по колонкам и по зонам плавно возрастают в направлении от берега к центру котловины (см. фиг. 9). Эта тенденция, характер-



Фиг. 9. Распределение процентных содержаний (A) и приведенных абсолютных масс (B) свинца по зонам в верхнем горизонте осадков Северо-Западной котловины Тихого океана

1 – усредненные абсолютные массы осадка; 2 – приведенные абсолютные массы осадка

Таблица 23
Содержания Pb в осадках Северо-Западной котловины Тихого океана, $n \cdot 10^{-4}\%$

Литолого-фацальная зона	Номер станции	Координаты станции		Pb в толще осадков			Pb в по-верхностном го-ризонте
		север-ная ши-рота	восточ-ная дол-гота	миним.	макс.	сред-нее	
I	6159	42°06'	141°15'	2	18	8	18
Вулканогенно-терригенные осадки	6158	42 07	141 30	4	18	10	18
	6160	41 24	142 18	6	17	11	17
	6161	40 18	143 31	5	14	8	10
Среднее				5	16	9	16
II	6162	39°58'	143°52'	10	17	13	17
Гемипелагические кремнисто-глинистые илы	6163	40 08	144 21	9	26	15	26
	6164	38 32	145 31	16	25	18	25
	6166	36 00	147 02	18	22	20	21
Среднее				13	22	16	23
III	6168	36°12'	149°48'	18	26	22	26
Глубоководные пелагические глины переходного типа	6169	35 56	150 02	14	22	20	
	6167	35 05	150 01	14	27	20	27
	6171	33 05	151 22	20	28	24	26
Среднее				16	25	21	26
IV	IVA с пеп-ловым ма-териалом	30°01'	155°17'	26	32	29	32
Глубоковод-ные пелагиче-ские (красные) глины	6173	29 48	155 38	22	28	24	
	6174	26 28	160 40	25	34	29	30
	IVB с цео-литами	23°23'	161°38'	21	27	24	26
		21 02	167 11	30	46	37	30
		16 58	164 54	26	36	34	33
Среднее				25	36	29	30
Коэффициент обогащения						3,2	1,9

ная для всей толщи осадков, наблюдается и в синхроничных осадках поверхностного слоя. Однако обогащение Pb пелагических красных глин поверхностного слоя по сравнению с прибрежными осадками не столь велико (в 1,9 раза), как для всей толщи в целом (в 3,2 раза).

Рост процентных содержаний Pb от прибрежных осадков к пелагическим связан прежде всего с изменением гранулометрического состава отложений от берега к пелагиали: в направлении к центру бассейна происходит постепенное увеличение дисперсности осадков, повышение степени их сортировки и обогащение осадков свинцом. Поэтому увеличение содержания элемента от начала профиля к концу точно соответствует изменению концентрации Pb по гранулометрическим типам осадков (см. табл. 19): от песков к тонким пелитам содержание элемента возрастает в 2 раза для поверхностного слоя и в 3,2 раза — для всей толщи отложений.

Непрерывный рост процентных содержаний Pb от вулканогенно-терригенных осадков к пелагическим красным глинам не является, однако, показателем усиленного накопления элемента в осадках, поскольку процентный метод не исключает влияния разбавления терригенным, карбонатным и другим материалом (Страхов, 1947). Для выявления истинной картины механизма распределения элемента в осадках Японского профиля Н.М. Страховым, И.И. Волковым, Н.А. Лисицыной (1973) для верхнего горизонта был применен метод абсолютных масс, отражающий реальное поступление элементов в осадок.

Мы воспользовались расчетами и цифрами из вышеуказанной работы, чтобы сопоставить закономерности распределения Pb в процентных содержаниях и в абсолютных массах.

Таблица 24
Распределение Pb в верхнем горизонте осадков Японского профиля

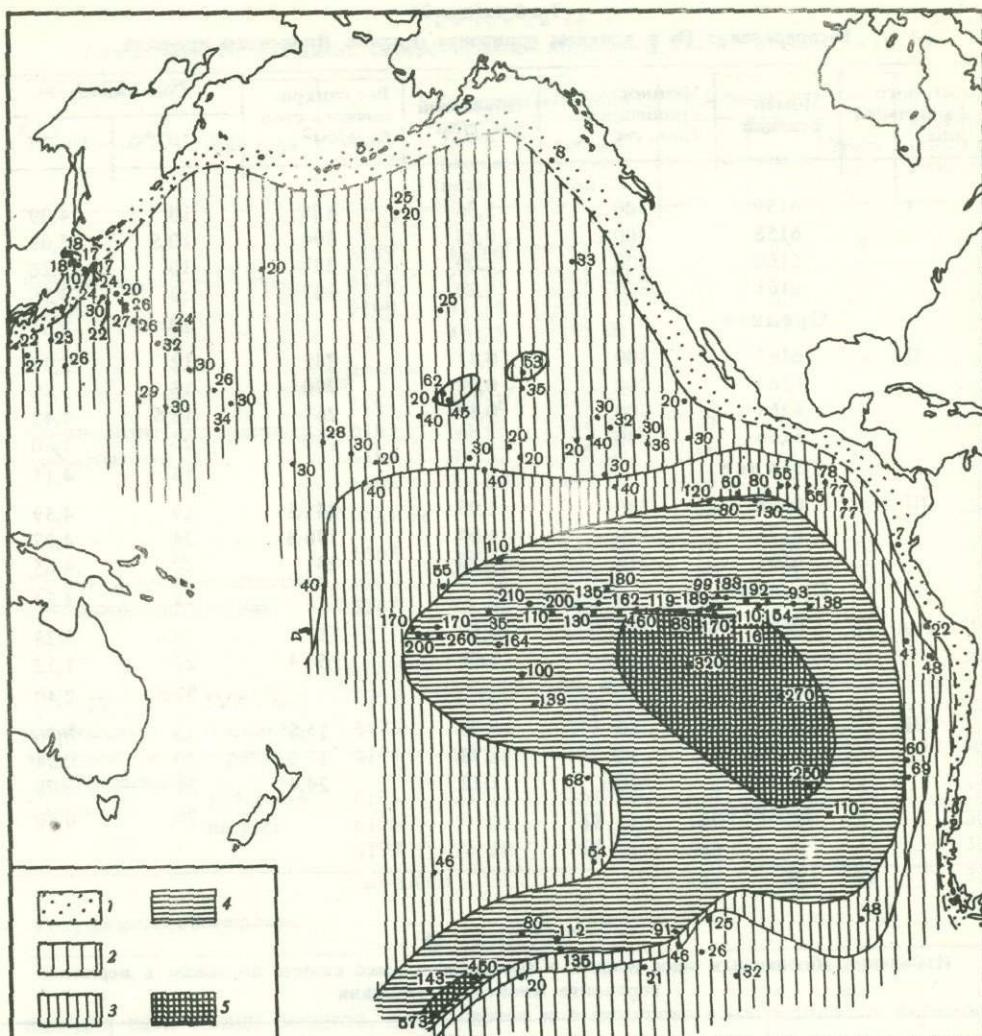
Литолого-фациальная зона	Номер станции	Мощность синхроничного слоя, см	Объемный вес, г/см ²	Вес синхроничного столба, г/см ²	Содержание Pb	
					$n \cdot 10^{-4}\%$	мг/см ²
I	6159	300	1,36	408	10	4,09
	6158	300	0,98	294	10,5	3,09
	6160	300	1,09	327	10	3,28
	6161	300	1,29	387	9	3,56
	Среднее				10	3,54
II	6162	300	0,81	243	12	2,92
	6163	300	0,90	270	13	3,51
	6164	300	0,89	267	16,5	4,40
	6166	280	1,00	280	20	5,60
	Среднее				15	4,11
III	6168	230	1,05	241,5	19	4,59
	6171	170	1,04	176,8	24	4,27
	6167	210	1,10	231	20	4,65
Среднее					21	4,54
IVA	6172	100	1,17	117	28	3,28
	6174	40	1,41	56,4	27	1,52
Среднее					27,5	2,40
IVB	6175	10	1,48	14,8	23	0,36
	6176	10	1,73	17,3	30	0,54
	6177	20	1,22	24,4	31	0,78
Среднее					28	0,60

Таблица 25

Изменение абсолютных масс осадка и абсолютных масс свинца по зонам в верхнем горизонте Японского профиля

Показатели	Зона					IVB/I
	I	II	III	IVA	IVB	
Абсолютная масса осадка, г/см ²	351	265	216	86,7	18,8	0,053
Абсолютная масса Pb, мг/см ²	3,54	4,11	4,54	2,40	0,6	0,170

Для каждой колонки, а потом и для зон вычисляли средние процентные содержания Pb (P), средний объемный вес образцов (V), вес синхроничного столба (h), а затем абсолютную массу элемента (m). Полученные данные приведены в табл. 24. В прибрежных вулканогенно-терригенных осадках абсолютные массы составляют 3,09–4,08 мг/см², в среднем 3,54 мг/см². В гемипелагических кремнисто-глинистых илах абсолютная масса элемента несколько увеличивается: 2,92–5,60 мг/см², в среднем 4,11 мг/см². Абсолютные массы Pb в пелагических глинах переходного типа остаются на том же уровне: 4,24–4,59 мг/см², в среднем 4,54 мг/см². В пелагических красных глинах с примесью вулканического пепла абсолютные массы элемента уменьшаются в среднем до 2,40 мг/см², а в красных глинах с цеолитами составляют лишь 0,34–0,76 мг/см², в среднем 0,60 мг/см².



Японского профиля, удалось сопоставить абсолютные количества осадков, осевших в каждой зоне. Оказалось, что абсолютные массы осадка изменяются от $351 \text{ г}/\text{см}^2$ в зоне I до $18,8 \text{ г}/\text{см}^2$ в зоне IVБ (табл. 25, фиг. 10).

Величина отношения абсолютных масс осадка в зонах IVБ и I всегда меньше величины отношений для отдельных элементов. Для осадка в целом это отношение равно 0,053, для свинца — 0,170, для цинка — 0,125, и т.д.

Следовательно, абсолютные массы каждого элемента имеют всегда какую-то дельту, прирост относительно абсолютных масс осадка. Это и объясняет увеличение процентных содержаний Pb и других элементов железо-марганцевой группы к центру Северо-Западной котловины Тихого океана.

СВИНЕЦ В ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ СТЯЖЕНИЯХ ОСАДКОВ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ КОТЛОВИНЫ ТИХОГО ОКЕАНА

В ряде работ (Wedepohl, 1960; Mero, 1962; Chow, Patterson, 1959, 1962; Скорнякова, Андрушенко, 1964, 1970; Страхов и др., 1967) отмечена высокая концентрация Pb в Fe-Mn конкрециях Тихого океана.

Хотя значительные колебания содержаний Pb в Fe-Mn конкрециях из различных районов океана отмечены всеми исследователями (табл. 26), определенных закономерностей в этих изменениях не установлено. По данным Н.С. Скорняковой и П.Ф. Андрушенко (1970), для Pb, как и для Со и Fe, характерны приуроченность максимальных содержаний элемента в конкрециях к приостровным районам океана и сдвиг повышенных содержаний в северо-северо-западные и западные районы Тихого океана, однако эти выводы носят слишком общий, региональный характер.

Мы попытались проследить, как изменяются содержания Pb в конкрециях профиля через Северо-Западную котловину Тихого океана от периферии к центру бассейна, и выявить причины, обусловливающие эти изменения. Содержания Pb в конкрециях были определены на восьми станциях, расположенных в разных литолого-фацальных зонах профиля (табл. 27).

На некоторых станциях (6165, 6174, 6177) определение Pb было сделано из двух разных конкреций. Полученные данные показывают, что содержание элемента варьирует довольно значительно: 88×10^{-4} и $232 \times 10^{-4}\%$, ст. 6165, 350×10^{-4} и $500 \times 10^{-4}\%$, ст. 6174; 365×10^{-4} и $570 \times 10^{-4}\%$, ст. 6177.

Послойный анализ конкреции со станции 6177 показал некоторое увеличение содержания Pb в корке конкреции ($325 \times 10^{-4}\%$) по сравнению с внутренней частью ($265 \times 10^{-4}\%$).

Как видно из данных табл. 28, в целом по профилю процентное содержание Pb в конкрециях меняется от 63×10^{-4} — $123 \times 10^{-4}\%$ в зародышевых конкрециях глин переходного типа до 350×10^{-4} — $570 \times 10^{-4}\%$ в конкрециях пелагических областей. Следовательно, в направлении к центру бассейна накопление Pb в конкрециях увеличивается, но содержание элемента в конкрециях Японского профиля значительно ниже, чем в среднем по океану, по данным других исследователей.

По сравнению с вмещающими илами коэффициент обогащения Pb в конкрециях пелагических областей достигает 17,3, а в самих пелагических илах относительно илов мелководных составляет лишь 3,2. Таким образом, содержание

Таблица 26
Содержание Pb в конкрециях Тихого океана (в $n \cdot 10^{-4}\%$)

Максимум	Минимум	Среднее	Литературный источник
2440	27	980	Chow, Patterson, 1959
3600	200	900	Mero, 1962
2500	110	1000	Скорнякова, Андрушенко, 1970

Таблица 27

Содержание Pb в конкрециях и вмещающих илах по профилю через северо-западную часть Тихого океана

Литолого-фациаль- ная зона	Номер станции	Содержание Pb, $n \cdot 10^{-4}\%$		Коэффициент кон- центрирования
		конкремция	вмещающий ил	
II	6155*	88	20	4,4
		232	21	1,0
III	6168	63	26	2,4
		6167	123	4,6
IVA	6172	377	32	11,8
		6174*	350	11,7
IVB	6175	500	30	16,6
		433	26	16,6
	6177**	365	33	11,0
		570	33	16,3
		325	33	9,8
		265	33	8,0
		6180	328	11,7

* Образцы двух конкреций. ** Образцы трех конкреций (в третьей – корка и внутренняя часть).

Таблица 28

Распределение абсолютных масс Pb в конкрециях профиля через северо-западную часть Тихого океана

Литолого- фациальная зона	Номер станции	Характеристика конкремций	Масса конкремций, г/см ²	М.н.о. в конкрем- циях, %	Сумма рудных компонен- тов в кон- кремциях, %	Pb, мг/см ²
II	6165	Сравнительно рыхлые	0,20	Не опр. 60,07	28,31	0,0176 0,0464
III	6168	Небольшое коли- чество обраста- ний на частицах пемзы	0,01	81,20	13,75	0,0006
	6167	Мягкие размером 0,2–1 см, пред- ставляют собой обросшие кусоч- ки пемзы, ходы червей	0,04	71,11	17,71	0,0049
IVA	6172	Частицы пемзы, обросшие гидро- окислами Fe и Mn	0,04	41,84	41,48	0,0151
	6174	Окатанные разме- ром до 5 см	0,16	19,77 Не опр.	58,40	0,0560 0,0800
IVB	6175	Единичные 2–3 см	0,04	19,65	55,64	0,0173
	6177	Округлые 1–5 см	1,30	16,51 Не опр.	63,75	0,6570 1,0260
	6180	Небольшое коли- чество конкреций размером до 3 см	0,04	20,83	66,67	0,0131

Таблица 29

Распределение Pb в Fe-Mn стяжениях по зонам Японского профиля

Показатели	Зона				IVБ/III
	II	III	IVA	IVБ	
Содержания свинца, $10^{-4}\%$	160	93	409	424	4,6
Абсолютные массы свинца, $\text{мг}/\text{см}^2$	0,320	0,0028	0,770	0,2784	99,4

Таблица 30

Сравнение исходных абсолютных масс и процентных содержаний Pb без учета и с учетом Fe-Mn стяжений

Горизонт, см	Компо- нент	Номер станции						
		6165	6168	6167	6172	6174	6175	
Верхний (синхро- нический слой)	<i>a</i>	4,11	4,59	4,65	3,28	1,52	0,36	0,78
	<i>b</i>	0,0176	0,0006	0,0049	0,0151	0,0800	0,0173	1,026
	<i>a + b</i>	4,1276	4,5906	4,6549	3,2951	1,60	0,3773	1,806
	<i>m</i>	20	19	20	28	27	23	31
	<i>n</i>	20	19	20	28	28	24	72
10	<i>a</i>	0,14	0,20	0,22	0,33	0,38	0,36	0,78
	<i>b</i>	0,0176	0,0006	0,0049	0,0151	0,0800	0,0173	1,026
	<i>a + b</i>	0,1576	0,2006	0,2249	0,3451	0,4600	0,3773	1,806
	<i>m</i>	20	23	26	25	28	23	31
	<i>n</i>	22	23	26	26	34	24	72
3	<i>a</i>	0,047	0,067	0,073	0,11	0,127	0,12	0,26
	<i>b</i>	0,0176	0,0006	0,0049	0,0151	0,0800	0,0173	0,026
	<i>a + b</i>	0,0646	0,0676	0,0779	0,1251	0,207	0,1373	-1,286
	<i>m</i>	20	26	27	28	30	26	33
	<i>n</i>	27	26	29	28	49	30	163

Примечание. *a* – абсолютная масса Pb в осадке, $\text{мг}/\text{см}^2$; *b* – абсолютная масса Pb в стяжениях, $\text{мг}/\text{см}^2$; *a + b* – исходная абсолютная масса Pb в осадке, $\text{мг}/\text{см}^2$; *m* – содержание Pb в осадке, $n \cdot 10^{-4}\%$; *n* – исходное содержание Pb в осадке, $n \cdot 10^{-4}\%$.

Pb в конкрециях увеличивается интенсивнее, чем во вмещающих илах. Следовательно, диагноз играет роль более значительную, чем осадочная дифференциация вещества на стадии седиментогенеза (Страхов и др., 1967).

В пелагическом направлении изменяются не только процентные содержания Pb в конкрециях, но и его абсолютные массы (табл. 28). Так, на станции 6165 II зоны (гемипелагические кремнисто-глинистые илы) абсолютная масса Pb в конкрециях составляет в среднем $0,0320 \text{ мг}/\text{см}^2$. В зоне III (глубоководные пелагические глины переходного типа) наблюдаются минимальные абсолютные массы элемента в конкрециях, в среднем $0,0028 \text{ мг}/\text{см}^2$. В глубоководных пелагических красных глинах абсолютные массы Pb увеличиваются в среднем до $0,0770 \text{ мг}/\text{см}^2$, в зоне IVА и до $0,5668 \text{ мг}/\text{см}^2$ в зоне IVБ. Следовательно, абсолютные массы Pb в конкрециях растут еще более быстрыми темпами, чем его процентные содержания: отношение максимальных количеств элементов в зоне IVБ к максимальным в зоне III для абсолютных масс составляет 99,4, а для процентных содержаний – лишь 4,6 (табл. 29). Иначе говоря, характер распределения абсолютных масс Pb в конкрециях профиля прямо противоположен тому, что мы наблюдали для илов. Если в осадках абсолютные массы элемента уменьша-

ются (см. табл. 24), то в конкрециях увеличиваются от периферии к центру бассейна.

Изменение характера распределения абсолютных масс подвижных элементов в конкрециях в направлении пелагиали по сравнению с вмещающими илами объясняется усиливающимся процессом конкрециообразования в том же направлении. По профилю меняются облик и степень оруденения конкреций (см. табл. 29): от незначительных Fe-Mn образований на кусочках пемзы до округлых конкреций размером до 5 см. В пелагических областях океана увеличивается концентрация рудного вещества в конкрециях от 15,7% в зоне III до 59,7% в зоне IVB (по данным М.А. Глаголовой, 1972), а в центре бассейна — и количество самих конкреций на единицу площади (от 0,1–0,4 до 18 кг/м² на ст. 6177). Это приводит к интенсивному накоплению абсолютных масс элементов, в частности Pb, в Fe-Mn стяжениях пелагических красных глин. Поэтому исходные концентрации элемента значительно увеличиваются, если Pb конкреций возвратить в осадок (табл. 30).

ОБЩАЯ СХЕМА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОСАДКОВ НА ПЛОЩАДИ ТИХОГО ОКЕАНА

Дальнейшие детали геохимической истории Pb в Тихом океане раскрываются схематической картой его распределения в поверхностном слое осадков (фиг. 11). При построении ее использованы как определения Pb в осадках Северо-Западной котловины, сделанные автором, так и результаты анализов, приведенные в работах зарубежных ученых (Goldberg, Archenius, 1958; Boström, Petreson, 1966; Gronan, 1969; Horowitz, 1970; Chow, Patterson, 1962). Данные Эл-Вакила и Райли (El-Wakeel, Riley, 1961) по содержанию Pb в тихоокеанских осадках при составлении схемы нами не были учтены, поскольку они плохо сопоставимы с результатами других исследователей. Все определения Pb пересчитаны на бескремниево-бескарбонатное вещество. При построении схематической карты учитывался рельеф дна, вещественный и гранулометрический составы осадков, рассмотренные в монографии "Тихий океан" (1970).

Поскольку свинец на площади Тихого океана изучен недостаточно — точки отбора проб по акватории бассейна размещены неравномерно, проанализировано всего 127 проб — наша схема является приближенной. Несмотря на это, все же выделяются некоторые весьма существенные черты распределения Pb в тихоокеанских осадках.

По характеру локализации на площади и распределению Pb можно выделить две зоны: северную и южную. Граница между ними проходит примерно по 10°с.ш. на западе и 13°с.ш. на востоке.

Для северной зоны характерно однообразие содержаний Pb на подавляющей части площади дна, в областях распространения красных глин на дне котловин (Северо-Западной и Северо-Восточной) и в карбонатных осадках на подводных возвышенностях (возвышенность Шатского, Императорские горы, подводные горы Маркус-Уэйск-Неккер, Гавайский хребет, поднятия островов Лайн). И в глинистых, и в карбонатных осадках основной фон составляют содержания Pb, равные 20×10^{-4} — $40 \times 10^{-4}\%$, в среднем $28 \times 10^{-4}\%$. На этом фоне отмечаются два небольших пятна повышенных содержаний элемента (45 — $62 \times 10^{-4}\%$) в районе Гавайев, связанные, очевидно, с вулканической деятельностью. К прибрежным песчано-алевритовым отложениям приурочены минимальные содержания Pb от 5×10^{-4} до $16 \times 10^{-4}\%$, в среднем $12 \times 10^{-4}\%$. Таким образом, в северной зоне прослеживается четкая связь распределения элемента с гранулометрическим составом осадков: тонкодисперсные пелагические красные глины обогащены Pb относительно более грубых отложений приматериковых областей.

В южной зоне около половины площади дна занимают повышенные (40×10^{-4} — $60 \times 10^{-4}\%$) и максимальные (более $80 \times 10^{-4}\%$) концентрации Pb, приуроченные к Срединному океаническому хребту.

Самые высокие содержания элемента наблюдаются в известково-фораминиферовых и железисто-марганцевисто-карбонатных осадках Восточно-Тихоокеанского и Чилийского поднятия (до 250×10^{-4} – $380 \times 10^{-4}\%$), а также в кремнисто-карбонатных и диатомово-фораминиферовых илах Южно-Тихоокеанского поднятия (до 450×10^{-4} – $573 \times 10^{-4}\%$). Обогащены Pb (до 164×10^{-4}) и известково-фораминиферовые осадки поднятий островов Кука, Тубуаи, Россиян, Туамоту. По гранулометрическому составу осадки поднятий представляют собой пелитовые, алевро-пелитовые и мелкоалевролитовые илы.

К западу, югу, востоку и северу от поднятий содержания Pb постепенно уменьшаются. В красных глинах котловин (Южной, Бельлингсгаузена, Чилийской, Перуанской) количества Pb составляют в среднем $66 \times 10^{-4}\%$. В приантарктической области и вдоль берегов Южной Америки в пелитовых осадках концентрации элементов колеблются от 20×10^{-4} до $32 \times 10^{-4}\%$. Минимальные содержания Pb отмечены в песчано-алевритовых отложениях приматериковых областей. Следовательно, в южной зоне в отличие от северной отсутствует четкая связь между содержанием Pb и гранулометрическим составом осадков: максимальных концентраций Pb достигает в более грубых осадках Срединного океанического хребта и в районе островов; в тончайших красных глинах котловин количества Pb убывают.

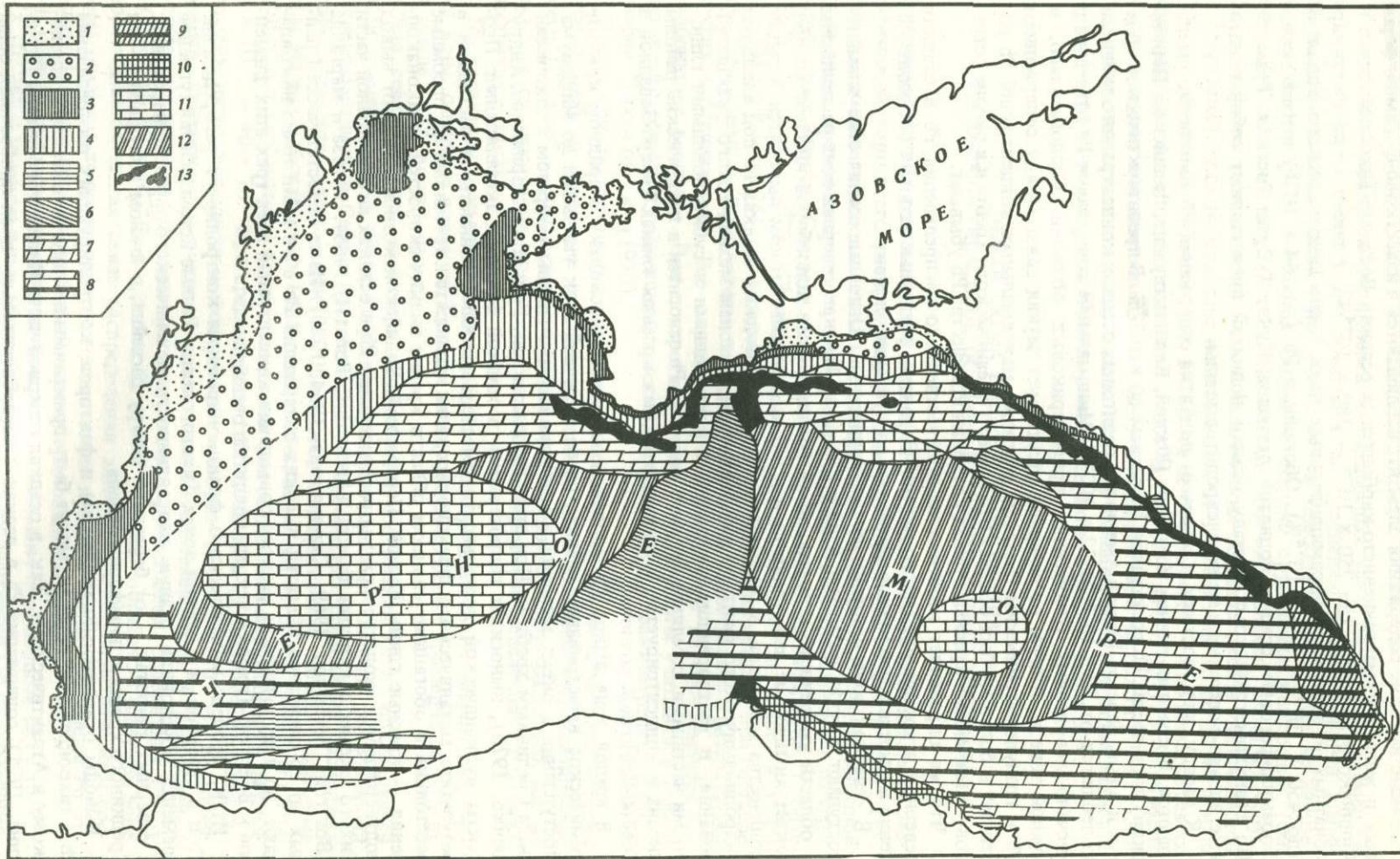
Что же определяет особенности количественного распределения Pb в осадках северной и южной зон Тихого океана? Вероятно, различные условия осадконакопления и прежде всего разные источники поступления элемента.

В северной зоне источник Pb – терригенный. Основные количества элемента поступают с суши, с берегов Азии и Америки. Так как северная зона расположена в области умеренного климата, то на большей части водосборов интенсивно про текает химическое выветривание и в океан с речным стоком выносятся большие количества элементов, в том числе и Pb. В океанических осадках Pb под влиянием гидродинамического фактора распределяется по зонам механического фракционирования. В растворенном состоянии, с коллоидными и субколлоидными глинистыми частицами, с гелями железа и марганца Pb заносится в пелагические районы океана и концентрируется в тонкодисперсных краевых глинах Северо-Западной и Северо-Восточной котловин.

В южной зоне вынос Pb с суши незначителен, поскольку в аридном климате химическое выветривание развито слабо и речной сток уменьшен до минимума. Поступление в океан элемента в этой зоне связано главным образом с тихоокеанским Срединным хребтом. При этом Pb, так же как Fe и Mn (Скорнякова, Андрущенко, 1970), выносится гидротермами в жидкой фазе или экскальляциями. Продукты вулканической деятельности вместе с тонкими глинистыми частицами в результате механического фракционирования разносятся течениями на огромные расстояния и обогащают свинцом области крайне низких скоростей осадконакопления – красные глины Южной, Перуанской, Чилийской котловины. Этот вывод подтверждается сходством схемы распределения Pb в осадках юго-восточной части Тихого океана с картами барита (Achenius, Bonatti, 1965), железа и марганца (Boström, Petterson, 1969; Скорнякова, 1964, 1970). Из-за недостаточности данных по Pb очертания областей высоких содержаний Pb с Fe и Mn точно не совпадают, но приуроченность резкого повышения концентраций всех трех этих элементов к Восточно-Тихоокеанскому поднятию очевидна.

Итак, процесс механического фракционирования контролирует распределение Pb и в северной, и в южной зонах Тихого океана. Разные источники поступления элемента обусловили разную направленность механического фракционирования: в северных широтах – от берегов к центру бассейна, в южном полушарии – от Срединного хребта к периферии океана.

Выводы относительно механизма и факторов, контролирующих распределение Pb в тихоокеанских осадках, могут быть применимы и к другим океанам – Индийскому и Атлантическому. Так, в осадках северной части Индийского океана (Пушкина, 1971) содержание Pb в песках и алевропелитовых илах прибрежной зоны составляет в среднем $20 \times 10^{-4}\%$, а в тонкодисперсных глинисто-радиоляриевых



бескарбонатных илах достигает в среднем $48 \times 10^{-4}\%$, т.е. в пелагическом направлении осадки богаче Pb примерно в 2,8 раза. Для осадков южной части Индийского океана (Horowitz, 1970) содержание Pb в районе Срединного океанического хребта колеблется от 28×10^{-4} до $192 \times 10^{-4}\%$, в среднем — $79 \times 10^{-4}\%$. Следовательно, для северных широт источником элемента являются коры выветривания влажных тропиков Цейлона, Индостана, Индокитая. В южном полушарии Pb поступает с жидкой фазой и с экспаляциями гидротерм Срединного океанического хребта. Дальнейшее распределение элемента в осадках Индийского океана будет контролироваться процессом механического фракционирования материала, внесенного в океан. Таким образом, хотя схема распределения Pb по площади Индийского океана отсутствует, все же можно говорить о принципиальном сходстве механизма накопления элемента в двух океанах — Тихом и Индийском. Аналогичный характер распределения Pb существует, очевидно, и в Атлантическом океане. Во всяком случае имеющиеся немногочисленные данные (Chow, Petterson, 1962; Horowitz, 1970) позволяют высказать это предположение.

Большой интерес с геохимической точки зрения представляет сравнение наших результатов по океану с данными по морским и озерным водоемам. Возникают два вопроса: 1) как действует сероводородное заражение наддонной воды на накопление Pb в осадке и 2) имеется ли какая-либо специфика в содержаниях и характере распределения Pb в водоемах малого размера.

Фиг. 11. Схема распространения современных осадков Черного моря

1 — песок; 2 — ракушник; 3 — мидиевый ил; 4 — фазеолиновый ил; 5 — серый слабо известковый глинистый ил; 6 — то же с прослойями известково-глинистого ила; 7 — глинисто-известковый ил; 8 — то же с прослойями слабо известкового глинистого ила (к южному побережью число прослоев возрастает); 9 — то же с прослойями песка; 10 — то же с частыми прослойями глинистого ила; 11 — известково-глинистый ил; 12 — то же с прослойями глинистого ила; 13 — области отсутствия современных осадков; 14 — государственные границы

СВИНЕЦ В ОТЛОЖЕНИЯХ ЧЕРНОГО МОРЯ

МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЯ

Черное море представляет собой крупный внутриконтинентальный водоем с аномальным газовым режимом: глубинные горизонты водной толщи бассейна заражены сероводородом.

Поскольку сероводородное заражение могло отразиться на поведении такого типично халькофильного элемента, каким является свинец, изучение его распределения в черноморских отложениях представляет большой интерес для геохимии элемента в осадочном процессе.

Нами было изучено распределение свинца в поверхностном слое черноморских осадков (Лубченко, 1970; Страхов и др., 1971), в толще донных отложений кислородной и сероводородной зон Черного моря, в черноморских Fe-Mn конкрециях и сульфидах Fe. До нашей работы исследований Pb в Черном море не было.

Материалом для исследования черноморских осадков послужили пробы, собранные в 1956–1970 гг. на экспедиционных судах Института океанологии АН СССР. Было проанализировано 284 образца, взятых по всей акватории бассейна сравнительно равномерно. В толще осадков Черного моря распределение Pb изучалось в 14 колонках (132 образца), 2 из которых расположены в мелководной кислородной зоне моря, остальные – в сероводородной зоне моря. Кроме того, распределение Pb было изучено в размерных фракциях черноморских осадков (21 образец), в железо-марганцевых конкрециях и диагенетических сульфидах (36 образцов), любезно предоставленных нам Г.Ю. Бутузовой и И.И. Волковым.

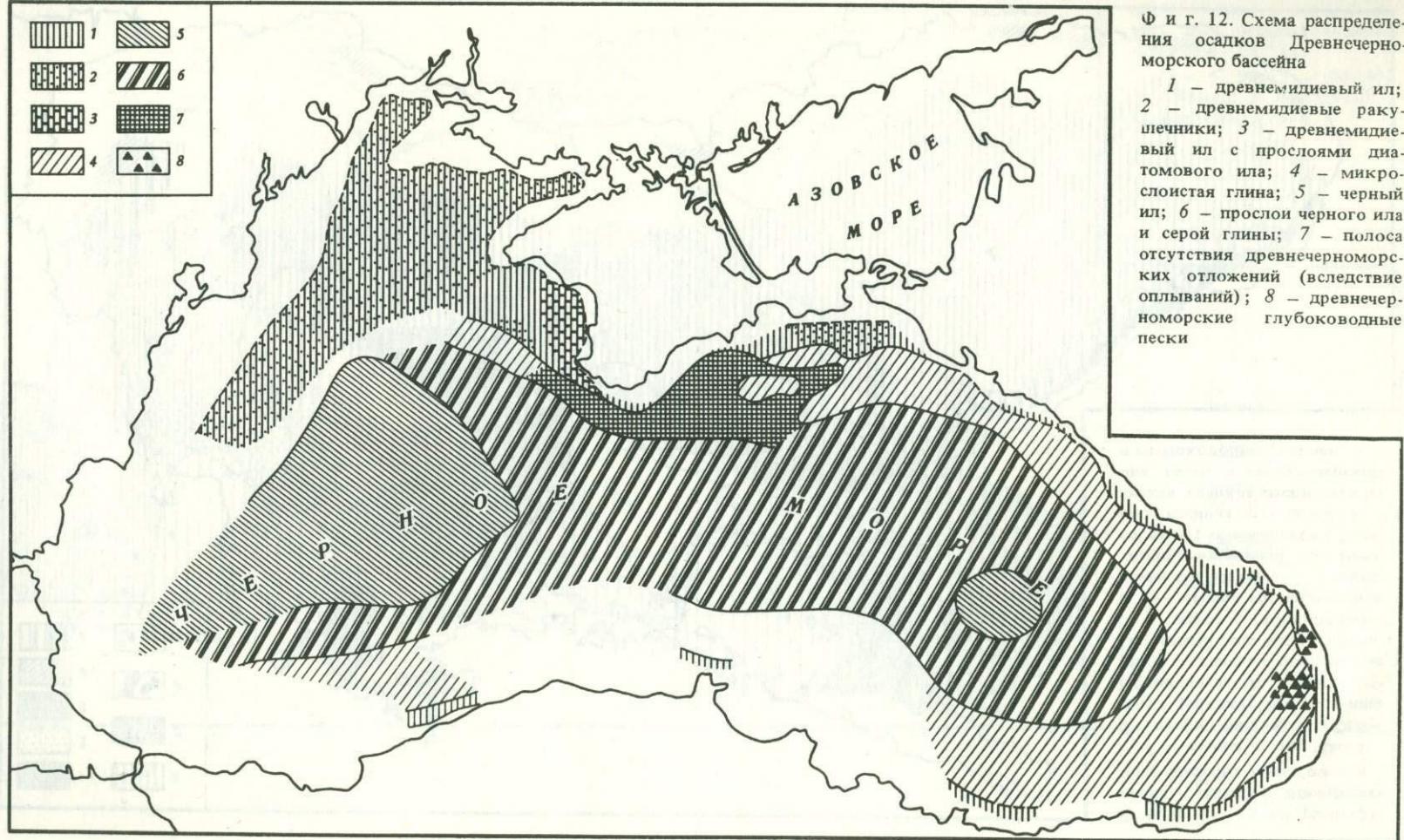
СТРОЕНИЕ ЧЕРНОМОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Морфология черноморской котловины и общие черты гидрохимии и гидрологии моря достаточно общеизвестны, поэтому мы не будем останавливаться на них, а коснемся лишь строения его голоценовых отложений.

Черноморские отложения подразделяются на три стратиграфических горизонта: верхний – собственно черноморские осадки, средний – древнечерноморские осадки, нижний – новоевксинские осадки.

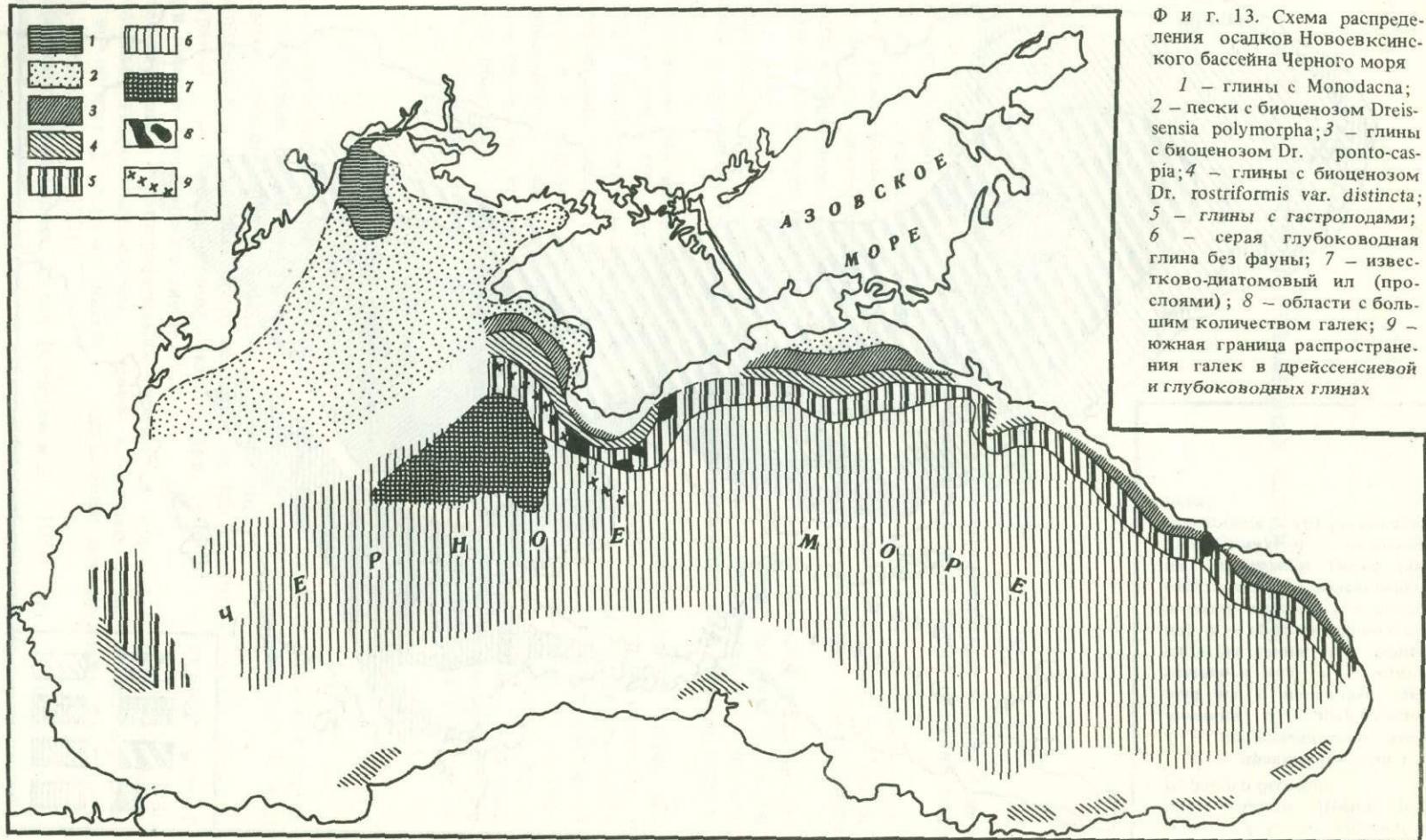
Осадки разных стратиграфических горизонтов, образовавшиеся в бассейнах с различным гидродинамическим, солевым и газовым режимом, резко отличаются по петрографическому облику и содержанию органического вещества и CaCO_3 (Страхов, 1963, 1971).

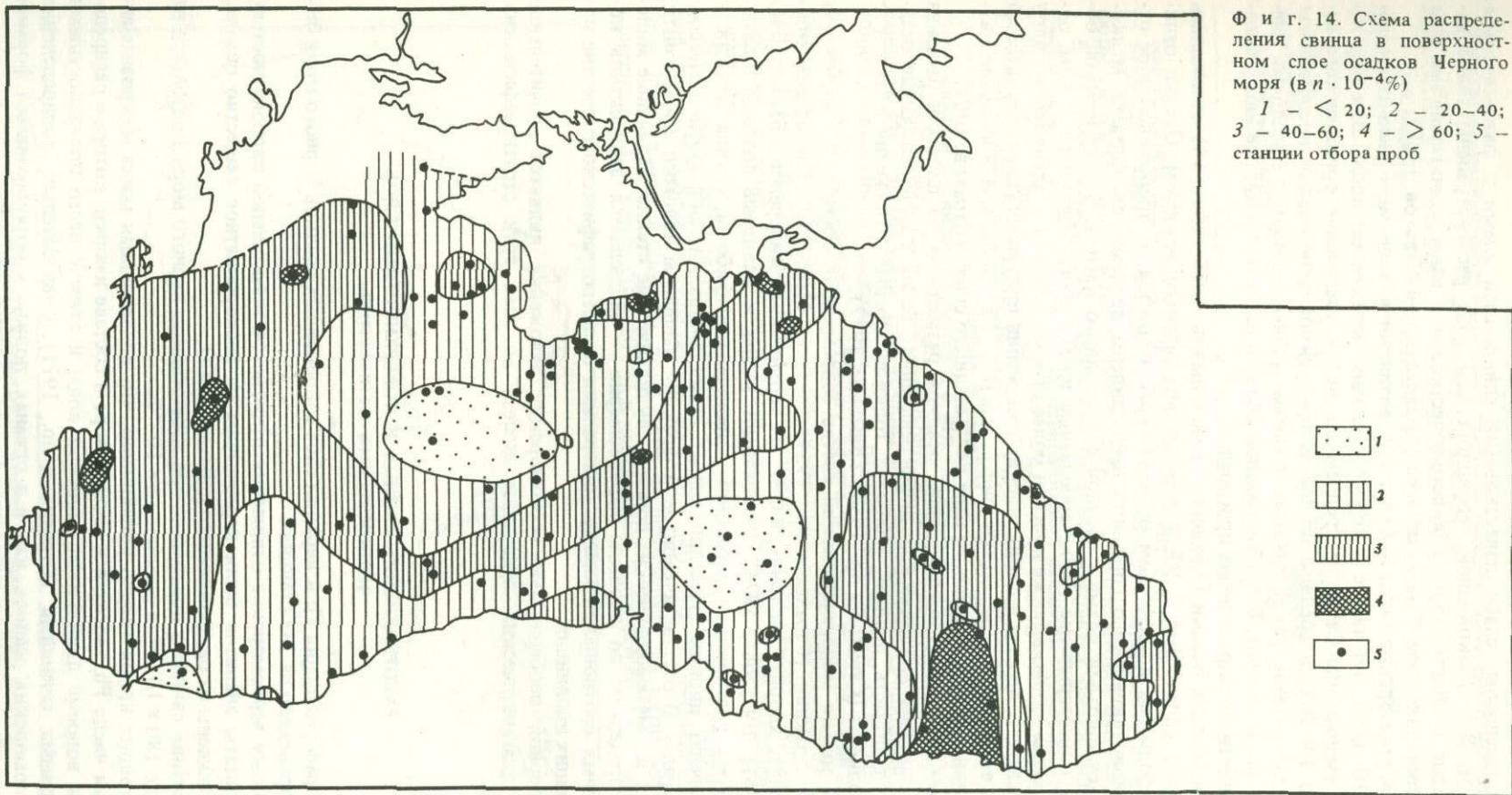
Собственно современные осадки (Страхов и др., 1954; фиг. 12) образовались в водоеме с соленостью 18–22% и сероводородным заражением водной толщи. В мелководной кислородной зоне в области шельфа осадки представлены гравийно-галечными отложениями, песками, ракушняками, алевритовыми илами с ми-



Ф и г. 13. Схема распределения осадков Новоевксинского бассейна Черного моря

1 – глины с *Monodacna*; 2 – пески с биоценозом *Dreissensia polymorpha*; 3 – глины с биоценозом *Dr. ponto-caspia*; 4 – глины с биоценозом *Dr. rostriformis* var. *distincta*; 5 – глины с гастроподами; 6 – серая глубоководная глина без фауны; 7 – известково-диатомовый ил (простой); 8 – области с большим количеством галек; 9 – южная граница распространения галек в дрейссенсивой и глубоководных глинах





Ф и г. 14. Схема распределения свинца в поверхностном слое осадков Черного моря (в $n \cdot 10^{-4}\%$)

1 - < 20 ; 2 - 20–40;
3 - 40–60; 4 - > 60 ; 5 -
станции отбора проб

диевым биоценозом, слабо известковыми глинистыми илами с фазеолиновым биоценозом. В глубоководной сероводородной зоне распространены слабо известковистые глинистые илы, глинисто-известковые и известково-глинистые илы с CaCO_3 , составляющим 40–60% и более (Архангельский, Страхов, 1938).

Древнечерноморские осадки (фиг. 13) возникли в водоеме с меньшей соленостью (10–18%), но также с сероводородным заражением воды. Для них характерно уменьшение CaCO_3 в среднем до 14% и увеличение органического вещества до 14–20%, в среднем до 6%. В прибрежной зоне осадки представлены песками, алевритами, ракушняками, древним мидиевым илом с прослоями диатомового ила и трепела. В глубоководной области развиты глинистые илы с большим количеством сапропелевых прослоев.

Новоевксинские осадки (Архангельский, Страхов, 1938; фиг. 14) отложились в водоеме с соленостью 8–9% и нормальным газовым режимом. Осадки отличаются небольшим количеством органического вещества. В прибрежной зоне отложения новоевксинского горизонта представлены песками, алевритами, мелководными глинистыми илами с фауной современного Каспия. В пелагической области это тонкозернистые слабокарбонатные илы, глинисто-диатомовые илы, однородная серая глина, а также прослои более грубых осадков – алевритовых илов и даже песков. К верхам новоевксинских отложений приурочен гидротроилитовый горизонт, возникший в результате диффузии H_2S , Fe , свободной S из вышележащих отложений вниз и встречного тока Fe^{2+} , шедшего снизу (Страхов, 1963).

В целом гранулометрические типы осадков размещены по площади бассейна согласно законам механической дифференциации: более грубые песчаные осадки слагают область шельфа, наиболее тонкодисперсные отложения развиты в области халистаз (Страхов и др., 1954; Тримонис, 1972).

Изучен только минералогический состав современных осадков. Из минералов глинистой фракции (Страхов и др., 1954; Stoffers, Miller, 1972) отмечены монтмориллонит, хлорит, каолинит, иллит. Из терригенных минералов (Барковская, 1959; 1961; Бутузова, 1971) преобладают кварц и калиевые полевые шпаты, присутствуют плагиоклазы, мусковит, пироксены, амфиболы, группа эпидота – цоизита, гранат, циркон, турмалин, апатит, рутил, антаз, дистен и другие аксессорные минералы. В составе алевритовой фракции выделены обломки эффузивных, осадочных и метаморфических пород, вулканические стекла. Различные минералы распределены по площади неравномерно – наблюдается зависимость количественных соотношений между минералами от петрографического состава пород питающих провинций.

Характерной особенностью черноморских отложений является значительное развитие диагенетических сульфидов железа во всех трех стратиграфических горизонтах.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ЧЕРНОМОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Изучение распределения Pb в верхнем слое современных осадков Черного моря было нами проведено на 233 станциях.

Поскольку черноморские отложения отличаются значительной карбонатностью, все результаты анализов были пересчитаны на бескарбонатное вещество осадка, т.е. освобождены от разбавляющего действия CaCO_3 .

Содержание свинца в поверхностном слое осадков Черного моря колеблется от 5×10^{-4} до $180 \times 10^{-4}\%$, в среднем $38 \times 10^{-4}\%$.

В настоящее время твердо установлено, что подавляющая масса микроэлементов, в том числе Pb , вносится в Черное море в составе взвесей, которые распределяются в водоеме движениями морской воды и прежде всего поверхностными циркулярными течениями (Страхов и др., 1971). Следовательно, распределение Pb в черноморских осадках, как и в океанах, должно контролироваться формой его поступления в водоем и гидродинамическим режимом бассейна.

Таблица 31

Средние содержания свинца в различных гранулометрических типах поверхностного слоя черноморских осадков, $n \cdot 10^{-4}\%$

Тип осадков	Содержание Pb	Тип осадков	Содержание Pb
Пески	15	Отношение	
Алевриты	21	глинистые осадки	
Глинистые осадки	36	пески	2,4

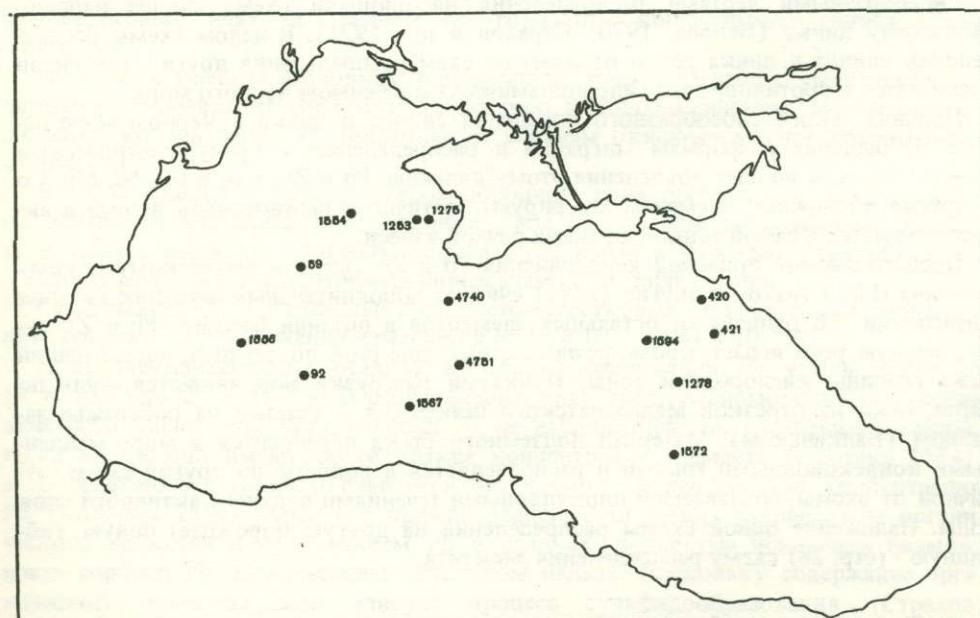
Как показало изучение форм миграции элементов в речных водах черноморского бассейна (Лубченко, Белова, 1973), Pb на 80–99% переносится во взвешенной форме, причем тяготеет к пелитовой, а особенно тонкопелитовой фракции взвеси.

В полном соответствии с формами миграции находится распределение Pb на фациальном профиле современных черноморских осадков: обнаруживается непрерывный рост средних содержаний Pb от песков ($15 \times 10^{-4}\%$) к алевритам ($21 \times 10^{-4}\%$) и дальше к глинистым осадкам ($36 \times 10^{-4}\%$; табл. 31).

Такой характер распределения отмечался не только у Pb, но и у 13 элементов геохимически подвижной группы: Fe, Mn, Co, Mo и др. (Страхов и др., 1971).

По формам миграции и распределению по типам осадков можно было ожидать сходства Pb с элементами этой группы и в размещении на площади, а именно: сдвига повышенных содержаний Pb в пелагические осадки халистатических зон и уменьшения содержаний в сторону берега и в зоне раздела халистаз. Однако картосхема распределения Pb в поверхностном слое черноморских отложений (фиг. 15) не подтверждает это предположение — по своему распределению на площади бассейна Pb нельзя отнести ни к одной из ранее выделенных групп элементов.

Карта распределения Pb отличается пестротой и сложностью очертаний. Основной фон у Pb образуют содержания 20×10^{-4} – $40 \times 10^{-4}\%$, занимающие наибольшую часть площади дна. На этом фоне располагаются два пятна минимальных концентраций — менее $20 \times 10^{-4}\%$ в центральной части бассейна и к северо-восто-



Фиг. 15. Схема расположения станций, Черное море

ку от Синопа, связанные с глинисто-известковыми и известково-глинистыми илами.

Еще более характерно размещение высоких и максимальных содержаний Pb. Градация 40×10^{-4} – $60 \times 10^{-4}\%$ занимает крупную площадь в западной части моря от широты Тарханкутского полуострова, примыкает к Балканам и тянется до Босфорского пролива. Примерно в середине этой площади от нее отделяется длинный неширокий рукав, который вначале направлен на юго-восток, а потом резко поворачивает на северо-восток и протягивается поперек моря до Керченского пролива и прилегающих к нему участков побережья. На фоне этой градации в ряде мест обнаружены максимальные содержания Pb – более $60 \times 10^{-4}\%$.

В восточной половине моря от небольшого участка Малоазиатского берега (в районе г. Трабзон) отходит второй язык высоких и максимальных значений Pb, который направлен почти меридионально, удаляясь из прибрежной зоны в Восточную халистазу, но не заполняя ее всю. Максимальные значения Pb ($60 \times 10^{-4}\%$) в этом "языке" локализованы в его южной, прибрежной части, на халистазу же приходится градация 40×10^{-4} – $60 \times 10^{-4}\%$. Отдельные пятна высоких содержаний Pb отмечаются у побережья Крыма, Кавказа, Малой Азии.

На карте распределения Pb совершенно отчетливо видна роль отдельных участков водосборов как источников питания элементом. У берегов Болгарии, например (район Бургас–Варна), имеющиеся здесь полиметаллическое месторождение, а также свинцово-цинковые гидротермальные жилы, по-видимому, приводят к появлению максимальных содержаний свинца в этой области. Пятно повышенной концентрации у г. Поти безусловно связано с полиметаллическим месторождением на водосборе р. Риони. К месторождениям свинцово-цинковых руд недалеко от г. Трабзон, к медным и колчеданным рудам в районе г. Инеболу приурочены повышенные и максимальные содержания Pb. Кроме того, в этих прибрежных участках развиты изверженные породы, а в осадках в отличие от остальных районов моря широко распространен пирокластический материал: вулканические стекла, обломки эфузивов (Бутузова, 1971). Причиной небольших пятен максимальных содержаний у Крымского полуострова является, возможно, своеобразный минералогический состав отложений. По данным Г.Ю. Бутузовой (1971), осадки этой зоны характеризуются повышенным содержанием минералов-носителей Pb: титаномагнетита, калиевых полевых шпатов, мусковита.

Своебразными чертами распределения на площади схема свинца напоминает схему цинка (Белова, 1970; Страхов и др., 1971). В целом схемы распределения свинца и цинка резко отличны от схем распределения других элементов и находятся в противоречии с гидродинамическим режимом Черного моря.

Причина такого своеобразного поведения свинца и цинка в Черном море неясна. Обращение к формам миграции и распределению в гранулометрическом спектре взвесей не дает объяснения этому явлению. Pb и Zn, как и Cu, Ni, Mn, Co и другие подвижные элементы мигрируют частично в растворенной форме и аккумулируются в самой тонкой фракции речной взвеси.

Предполагаемой причиной неподчинения Pb и Zn гидродинамическому режиму бассейна Н.М. Страхов и другие (1971) считают дополнительный источник питания элементами. "В отличие от остальных элементов в питании бассейна Pb и Zn существенную роль играет, кроме речного стока, еще сток подземный, поступающий ниже границы кислородной зоны. Пунктами разгрузки вод являются, судя по карте, один из отрезков Малоазиатского побережья и участки на побережье западном (Балканском). Материал подземного стока переносится в море медленными конвекционными токами и распределяется в водоеме по другой схеме, отличной от схемы, создаваемой циркулярными течениями верхнего активного слоя воды. Наложение одной схемы распределения на другую порождает новую, гибридную" (стр. 28) схему распределения элемента.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ТОЛЩЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЧЕРНОГО МОРЯ

Распределение Pb в толще черноморских осадков было изучено в кислородной и сероводородной зонах моря. Колонки длиной от 108 до 970 см охватывают современные, древнечерноморские и частично новоевксинские отложения. Схема расположения станций дана на фиг. 16.

Содержание свинца в толще черноморских отложений изменяется от 3 до $34 \times 10^{-4}\%$ в натуральном осадке и от 8×10^{-4} до $41 \times 10^{-4}\%$ в пересчете на бескарбонатное вещество (см. табл. 1, фиг. 1), т.е. пределы колебаний значительно меньше, чем в поверхностном слое осадков Черного моря (от 1×10^{-4} до $103 \times 10^{-4}\%$ — Лубченко, 1970).

При рассмотрении распределения Pb по вертикали осадков в отдельных колонках во всех горизонтах наблюдаем понижение концентрации Pb в глинисто-известковых и известково-глинистых илах, особенно заметное в натуральном осадке (до 3×10^{-4} — $5 \times 10^{-4}\%$). В пересчете на бескарбонатное вещество содержания несколько выравниваются, но все же высококарбонатные илы в общем характеризуются пониженными концентрациями Pb. Только в поверхностном слое современных отложений почти во всех колонках происходит увеличение содержания Pb независимо от карбонатности.

Поскольку карбонат кальция осадков является лишь разбавителем, мы пересчитали все результаты анализов на бескарбонатное вещество.

В шельфовой кислородной зоне моря особенности распределения Pb в толще осадков изучались на станциях 1253 и 1275 (табл. 32; фиг. 17).

В современных отложениях, представленных глинистыми илами с небольшой примесью алеврита и обломков раковин, с железо-марганцевыми конкрециями в верхнем окисленном слое и включениями гидротроилита в восстановленных осадках, содержания свинца колеблются от 21×10^{-4} до $39 \times 10^{-4}\%$, в среднем $30 \times 10^{-4}\%$, причем максимальные концентрации элемента приурочены к верхней окисленной пленке, вмещающей конкреции.

В древнечерноморских глинистых илах с небольшим количеством сапропелевых прослоев, с мелкими примазками гидротроилита содержания свинца составляют 19×10^{-4} — $26 \times 10^{-4}\%$.

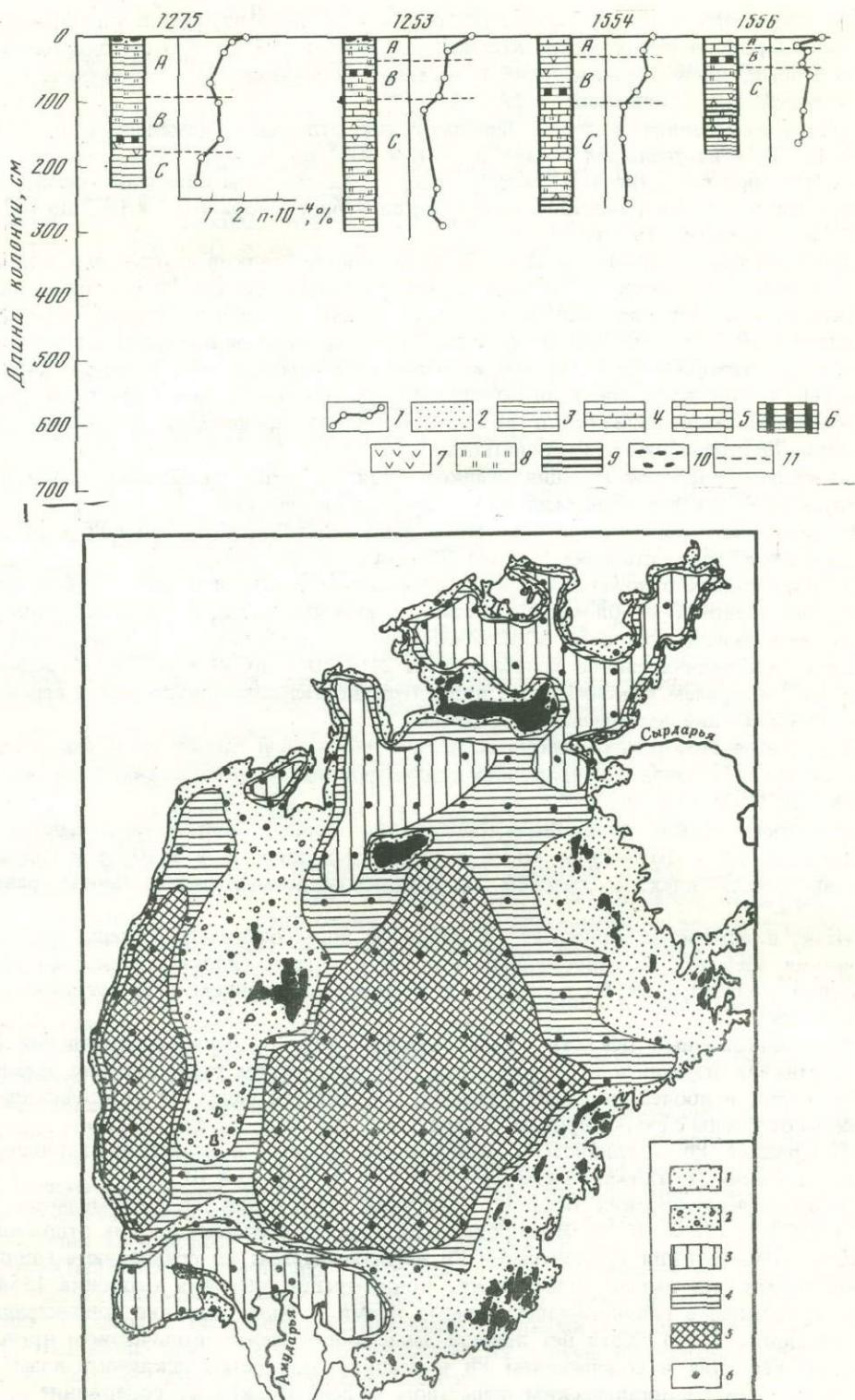
В новоевксинских отложениях содержания свинца заметно уменьшаются и составляют 14×10^{-4} — $19 \times 10^{-4}\%$ в глинистых илах и $9 \times 10^{-4}\%$ в глинисто-известковых илах, в среднем по горизонту концентрация свинца равна $14 \times 10^{-4}\%$.

Итак, в изученных колонках кислородной зоны отмечается уменьшение содержания элемента от современных осадков к новоевксинским. Максимальных значений концентрации Pb достигают в верхнем окисленном слое современных отложений.

В глубоководных осадках сероводородной зоны особенности поведения Pb по вертикали изучались в 12 колонках. Мы рассмотрим распределение элемента в шести, наиболее типичных разрезах, где имеется надежная стратификация, а пробы отобраны с равномерными интервалами (см. табл. 32, фиг. 17).

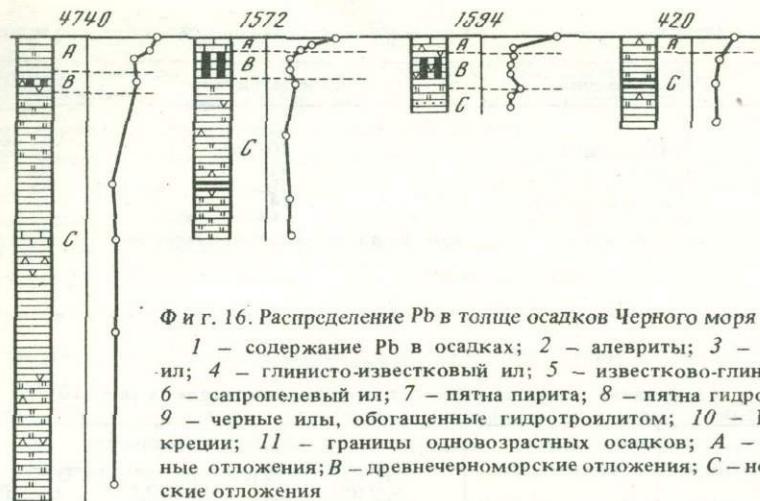
Содержание Pb в глинистых, глинисто-известковых и известково-глинистых илах современных отложений изменяется от 14×10^{-4} до $41 \times 10^{-4}\%$.

В древнечерноморских осадках колебания содержаний Pb уменьшаются от 14×10^{-4} до $27 \times 10^{-4}\%$. В сапропелевых илах древнечерноморских отложений заметного увеличения концентрации Pb не наблюдается: по сравнению с глинистыми илами они имеют более низкие концентрации элемента (колонка 1554), а по сравнению с глинисто-известковыми илами — более высокие концентрации Pb (колонка 1556). Хотя нет прямой зависимости между количеством органического вещества и содержанием Pb в осадках, полностью исключить возможность сорбции Pb органическим веществом нельзя. Поскольку содержание органического вещества контролирует процесс сульфидообразования (Страхов, 1963, 1971), а сапропелевые прослои всегда обогащены пиритом, разграничить



Ф и г. 17. Схема распространения современных осадков Аральского моря

1 – мелкозернистый песок; 2 – оолитовый песок; 3 – глины дельт и северных заливов;
4 – крупный алеврлит; 5 – известково-глинистые илы; 6 – станции отбора проб



Ф и г. 16. Распределение Pb в толще осадков Черного моря

1 — содержание Pb в осадках; 2 — алевриты; 3 — глинистый ил; 4 — глинисто-известковый ил; 5 — известково-глинистый ил; 6 — сапропелевый ил; 7 — пятна пирита; 8 — пятна гидротроилита; 9 — черные илы, обогащенные гидротроилитом; 10 — Fe-Mn конкреции; 11 — границы одновозрастных осадков; А — современные отложения; В — древнечерноморские отложения; С — новоеуксинские отложения

влияние C_{org} и сульфидов Fe на концентрирование Pb в осадке, так же как и для других малых элементов (Волков, Фомина, 1972), чрезвычайно трудно.

Содержания Pb в глинистых отложениях новоеуксинского горизонта составляют 10×10^{-4} — $19 \times 10^{-4}\%$. В прослоях черного ила из новоеуксинских осадков с большим количеством стяжений и конкреций сульфидов Fe содержания остаются на обычном для этого горизонта уровне.

Таким образом, в изученных колонках сероводородной зоны средние содержания Pb по стратиграфическим горизонтам показывают одинаковый характер распределения элемента: так же как в колонках кислородной зоны средние содержания Pb увеличиваются от новоеуксинских отложений к современным, достигая максимума в поверхностном слое осадков.

Особенности накопления Pb в разных горизонтах черноморских отложений становятся еще более очевидными, если подсчитать средние концентрации элемента

Т а б л и ц а 32
Содержание свинца в ($n \cdot 10^{-4}\%$) в разрезе голоценовых отложений Черного моря

Горизонт	Зона, номера станций							
	кислородная		сероводородная					
	1253	1275	1554	1556	4740	1572	1594	420
Современный	23—36*	21—39	24—28	28	26—37	18—38	14—41	23
	29	30	26	28	33	27	24	23
Древнечерномор- ский	19—22	24—26	20—26	15—23	27	14—15	16—21	древнечерно- морские от- ложения от- сутствуют
	21	25	23	19	27	15	28	
Новоевксинский	14—19	13—15	10—13	17—19	14—17	12—16	16—16	14—15
	14	14	11	18	15	14	16	15

* В числителе — минимальные и максимальные содержания; в знаменателе — средние со-
держания.

Таблица 33

Средние содержания свинца в разных стратиграфических горизонтах Черного моря, $n \cdot 10^{-4}\%$

Тип отложений	Кислородная зона	Сероводородная зона
Современные	30 (36)	24 (27)
Древнечерноморские	23	20
Новоевксинские	14	15

П р и м е ч а н и е. В скобках — содержание Pb в поверхностном горизонте с учетом дночерпательных проб.

Таблица 34

Содержание свинца во фракциях черноморских осадков (в $n \cdot 10^{-4}\%$)

Номер станции	Горизонт, см	Фракции		
		< 0,001	0,01—0,001	0,1—0,01
8	0—3	55	29	3
11	0—5	27	33	—
13	0—3	58	31	5
14	0—3	80	34	—
16	0—5	65	26	—
18	0—5	40	18	—
24	0—3	27	18	—
33	0—5	40	17	4
4752	464—470	28	10	—

в современных, древнечерноморских и новоевксинских осадках для кислородной и сероводородной зон в целом (табл. 33).

Данные табл. 36 показывают, что распределение Pb в толще осадков в кислородной и сероводородной зонах моря одинаковое: наблюдается непрерывное возрастание содержания Pb от новоевксинских осадков к современным, причем и средние концентрации элемента в сущности неразличимы.

Следовательно, сероводородное заражение, изменяющее количественные формы нахождения элементов и механизм поступления их из наддонной воды (Страхов, 1971), не оказывается на количественном содержании в осадках Pb — элемента с ярко выраженным халькофильными свойствами. Причина, очевидно, одна — чрезвычайно низкая концентрация растворенной части элемента в черноморской воде, при которой сульфиды Pb не осаждаются. Конкретными определениями Pb в воде Черного моря мы не располагаем. Средняя концентрация элемента в морской воде равна 1×10^{-8} г/л (Виноградов, 1967). Содержание растворенного Pb в речных водах черноморского бассейна составляет 9×10^{-8} — 160×10^{-8} г/л, в среднем 58×10^{-8} г/л (Лубченко, Белова, 1973). При моделировании природного процесса накопления сульфидов (Рожкова и др., 1970) сульфиды свинца даже в коллоидной форме не осаждались при концентрации ниже 5×10^{-4} г/л. Кроме того, растворимость сульфидов тяжелых металлов при наличии свободного сероводорода и pH 7,4—8,0 (в Черном море 8,2—8,3) значительно возрастает вследствие образования различных ионизированных растворимых комплексов (Рафальский, 1966).

Распределение Pb в толще черноморских отложений отражает связь накопления элемента с изменением гидродинамического режима бассейна и с формами его миграции. В Черном море в посленовоевксинское время происходит уменьшение скорости осадконакопления, ослабление гидродинамического режима бассейна (Архангельский, Страхов, 1938) и одновременно с этим — увеличение со-

держания Pb в осадках. Эта закономерность логически вытекает из приуроченности Pb к самой тонкой фракции речной взвеси для рек черноморского бассейна (Лубченко, Белова, 1973) и подтверждается анализами фракций для толщи черноморских отложений (табл. 34), где во всех случаях наблюдается максимальная концентрация Pb в тонкопелитовой фракции.

Поэтому менее активный сравнительно с новоевксинским гидродинамический режим, при котором формировались древнечерноморские и особенно современные осадки, способствовал отложению более грубых частиц в прибрежных зонах, а тонкодисперсных — в более пелагических и привел к обогащению илов современного и древнечерноморского горизонтов свинцом.

СВИНЕЦ В ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ ЧЕРНОГО МОРЯ

Распределение Pb в черноморских окисных железо-марганцевых конкрециях и вмещающих их илах было изучено на 6 станциях, расположенных в мелководной кислородной зоне моря у берегов Крыма.

В отличие от океанических в черноморских окисных железо-марганцевых конкрециях Pb совсем не накапливается (табл. 35). Содержание элемента в конкрециях составляет 11×10^{-4} — $19 \times 10^{-4}\%$, в среднем $16 \times 10^{-4}\%$ (на бескарбонатное вещество осадка). Коэффициент концентрации относительно вмещающих осадков всегда меньше единицы.

К сожалению, при изучении конкреций мы не располагали образцами из окисленного слоя, содержащего сами конкреции. Поэтому, чтобы оценить участие Pb в процессе перераспределения в результате окислительно-восстановительных процессов, мы воспользовались данными по колонкам кислородной зоны (табл. 36). Как показывают данные таблицы, наблюдается небольшое повышение содержа-

Таблица 35
Содержание свинца в конкрециях и вмещающих илах Черного моря

Номер станции	Горизонт, см	Характеристика пробы осадков	Pb, $n \cdot 10^{-4}\%$		MnO, %	Fe_2O_3 , %	$CaCO_3$, %
			натуальный осадок	бескарбонатное вещество			
4	—	Конкреция	15	19	9,5	32,90	19,87
6	—	Конкреция	15	17	7,45	37,15	11,10
2—4		Ил глинистый серый	21	28	Не опр.	Не опр.	23,86
15—20		Ил глинистый серый с черными включениями	22	27	0,03	5,38	19,50
7	—	Конкреция	16	18	2,95	47,10	9,30
	2—5	Ил глинистый желто-бурый	23	29	Не опр.	Не опр.	21,37
	18—22	Ил глинистый серый	20	26	"	"	22,27
11	—	Конкреция	15	17	12,66	31,44	12,50
	3—5	Ил серый глинистый с кремовым оттенком	25	33	0,04	4,98	25,28
	18—22	Ил серый с голубым оттенком, содержит прослои черного цвета	20	27	0,05	6,13	24,87
12	—	Конкреция	12	14	13,13	29,80	13,90
	2—4	Ил глинистый серый	20	26	Не опр.	Не опр.	24,20
	18—20	Ил серый, содержит прослои черного цвета	18	24	0,05	6,26	23,82
23	—	Конкреция	10	11	6,93	41,94	9,05

Таблица 36

Распределение свинца по вертикали осадков кислородной зоны Черного моря.

Номер станции	Горизонт, см	Характеристика пробы осадков	Содержание Pb, n·10 ⁻⁴ %		CaCO ₃ , %	C _{орг} , %
			натуральный осадок	бескарбонатное вещество		
1275	0–1 А	Ил глинистый полужидкий, желтовато-бурого цвета, вмещает конкреции	30	38	25,8	1,49
	2–5 А	Ил глинистый серый, имеет единичные мелкие включения гидротроилита	24	31	23,0	1,73
	18–22 А	Ил глинистый серый, содержит многочисленные мелкие включения гидротроилита	21	26	18,9	1,37
	60–68 А	То же	16	20	20,9	1,30
107–117 В	Ил глинистый плотный серый, имеются редкие мелкие примазки гидротроилита	21	23	8,2	1,77	
150–158 В	Ил сапропеловый с примесью глинистого	21	24	12,2	3,66	
179–184 С	Ил известково-глинистый светло-серый	6	11	49,0	0,54	
223–230 С	Ил глинистый, светло-серый	11	12	21,4	0,30	
1253	0–0,5 А	Ил глинистый желтовато-бурого цвета, полужидкий, включает конкреции	26	32	23,6	1,91
	1–3 А	Ил глинистый серого цвета с зеленоватым оттенком комковатой структуры	22	29	23,4	1,74
	18–20 А	Ил глинистый серый, содержит большое количество примазок гидротроилита	17	22	24,2	1,81
	20–30 А	То же	18	24	26,0	1,30
64–68 В	Ил глинистый, серого цвета с зеленоватым оттенком	19	21	9,9	2,01	
86–91 В	То же	13	18	29,8	1,59	
107–110 С	Ил известково-глинистый, светло-серого цвета	4	9	53,7	0,53	
230–235 С	Ил глинистый серого цвета, содержит многочисленные прослойки гидротроилита	15	17	9,6	0,34	
273–277 С	Ил глинистый, очень плотный, черный. В толще ила наблюдаются полутвердые стяжения и мелкие конкреции сульфидов железа	13	14	8,6	0,33	
290–298 С	Ил глинистый серый, вязкий, имеет отдельные примазки гидротроилита	18	20	11,5	0,42	

П р и м е ч а н и е. А – современные отложения; В – древнечерноморские отложения; С – новоевксинские отложения.

ния Pb в окисленном слое осадков (до 32×10^{-4} – $38 \times 10^{-4}\%$), причем свинец обогащает окисленный слой в такой же степени, как и другие малые элементы, поведение которых при образовании черноморских конкреций изучено И.И. Волковым и В.Ф. Севастьяновым (1968).

Почему же тогда Pb, участвуя в процессах перераспределения элементов, не стягивается в конкреции Черного моря? Объясняется это ничтожной ролью подвижных форм Pb в осадках, что вызвано несколькими причинами. Во-первых, тем, что черноморские Fe-Mn конкреции образуются в зоне мелководья, где количество реакционноспособных форм элемента минимально. Во-вторых, — скоростью конкрециеобразования (Страхов, 1963; Страхов и др., 1968). Океанические конкреции отличаются от черноморских гораздо меньшей скоростью образования, следовательно, могут быть более обогащены всеми малыми элементами и даже малоподвижными — Zn и Ti.

Влияние скорости роста конкреций на концентрацию в них ряда элементов, в частности и свинца, отмечалось в работах Ф.Т. Мангейма (Manheim, 1961) и Меро Д.Л. (Mero, 1962).

Таким образом, отсутствие накопления Pb в черноморских конкрециях есть результат как специфики образования самих конкреций, так и геохимической подвижности элемента.

СВИНЕЦ В СУЛЬФИДАХ ЖЕЛЕЗА ЧЕРНОМОРСКИХ ОСАДКОВ

Поскольку черноморские отложения сероводородной зоны характеризуются высоким содержанием сульфидов железа, представлялось интересным выяснить роль диагенетического сульфидообразования в накоплении Pb в осадках Черного моря.

Таблица 37
Содержание свинца в сульфидах и вмещающих илах Черного моря

Тип осадков	Номер станции	Горизонт, см	Характеристика пробы	Pb, $n \cdot 10^{-4}\%$	Коэффициент концентрации
Современные глубоководные	711	0–15	Пирит Ил глинистый серый однородный	45 15	3,0
Древнечерноморские глубоководные	1572	55–70	Пирит Ил глинистый серый с буроватым оттенком	93 16	5,8
	1572	125–128	Магнитная фракция сульфидов Ил глинистый серый	75 15	5,0
Новоевксинские глубоководные	1572	188–190	Магнитная фракция сульфидов Ил глинистый серый	79 12	6,6
	67	170–270	Пирит Ил глинистый серый	76 15	5,1
	4740	220–380	Пирит Ил глинистый темносерого цвета	125 20	6,0
Новоевксинские отложения материкового склона	1635	1–16	Пирит Глина серая пластичная	5 27	0,18
	1665	2–17	Пирит Ил глинистый серый плотный	4 15	0,26
	1666	2–12	Пирит Ил глинистый плотный, вязкий, серый	7 15	0,46
	1679	2–15	Пирит Глина серая очень плотная, вязкая	10 21	0,47
	1679	2–15	Магнитная фракция сульфидов Глина серая, очень плотная, вязкая	5 21	0,24

Накопления Pb в черноморских сульфидах следовало ожидать, так как в условиях сероводородного заражения элемент, несомненно, должен находиться в сульфидной форме.

Г.Ю. Бутузова (1969), изучавшая сульфиды железа из глубоководных древне-черноморских и новоевксинских отложений, впервые установила отчетливое тяготение Pb, так же как Cu, Ni, As, Co, к пириту и магнитным формам сульфидов. По мнению автора, наиболее вероятной формой вхождения в сульфиды для Pb, как и для Cu, являются эпитаксические включения — микро- и субмикровростки и срастания.

Нами было рассмотрено поведение Pb в сульфидах Fe глубоководных отложений (современных, древнечерноморских и новоевксинских) и в сульфидах Fe новоевксинских осадков материкового склона. Полученные данные сведены в табл. 37.

Содержания Pb в сульфидах глубоководных отложений изменяются от 45×10^{-4} до $125 \times 10^{-4}\%$, в среднем $80 \times 10^{-4}\%$. Содержания в илах, вмещающих сульфиды, колеблются от 12×10^{-4} до $20 \times 10^{-4}\%$, в среднем $15 \times 10^{-4}\%$. Как видно из данных Г.Ю. Бутузовой (1969) и наших, связи между концентрациями Pb в сульфидах и во вмещающих осадках нет. Но наши результаты свидетельствуют о том, что накопление Pb в сульфидах разных стратиграфических горизонтов несколько изменяется. Коэффициент концентрации Pb в сульфидах относительно вмещающих их илов составляет 3,0 для современных отложений, 5,8 — для древнечерноморских и в среднем 5,5 — для новоевксинских.

В сульфидах Fe из новоевксинских осадков материкового склона Pb совсем не накапливается, коэффициент концентрации всегда < 1 (см. табл. 37). В этом отношении наблюдается сходство свинца с медью (Волков, Фомина, 1972) при диагенетических процессах, при процессах аутигенного сульфидообразования.

Резкое обогащение Pb одних сульфидных стяжений Fe и отсутствие накопления в других контролируется условиями и длительностью процессов сульфидообразования. Сульфиды Fe глубоководных отложений современного и древнечерноморского горизонтов формировались в условиях восстановленной обстановки как в водной толще, так и в осадках на фоне повышенных количеств Pb во вмещающих илах. Связь Pb с сульфидами Fe, которая частично могла зародиться еще в наддонной воде, достигает максимума в илах, так как процесс образования сульфидов происходит в основном в осадках, а не в воде сероводородной зоны. Длительность процесса накопления Pb в сульфидах сказалась в несколько меньшем концентрировании элемента в сульфидах современных осадков по сравнению с древнечерноморскими.

Для новоевксинских отложений характерно уменьшение концентраций Pb, достигающее минимума в прибрежных частях моря. Сульфиды Fe новоевксинского горизонта возникли не *in situ* в ходе диагенеза этих осадков. Сульфиды глубоководных отложений новоевксинского горизонта образовались под влиянием диффузии сероводорода, серы, коллоидного моносульфида Fe из вышележащих осадков, под влиянием процессов, длительных по времени. В районе крутого материкового склона первоначально окисленные новоевксинские осадки выходят на поверхность. Под воздействием сероводородного заражения водной толщи они восстанавливаются, начинается сульфидообразование. Но поскольку концентрации Pb во вмещающих илах низкие, а процесс образования сульфидов Fe происходит быстро, Pb в них не накапливается.

Данные, полученные нами по содержанию Pb в сульфидах железа, демонстрируют большую роль диагенетического сульфидообразования в распределении и накоплении Pb в толще глубоководных отложений Черного моря.

СВИНЕЦ В ОСАДКАХ АРАЛЬСКОГО МОРЯ И ОЗЕРА БАЛХАШ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОСАДКОВ АРАЛЬСКОГО МОРЯ

Распределение Pb в осадках Аральского моря известно из работы Н.Г. Бродской (1952). На основании данных полуколичественного спектрального анализа было установлено, что Pb, так же как Be, Ga, Ni и Co, тяготеет к более тонким осадкам, к глинистым и глинисто-известковым илам центральных частей водоема. Но, поскольку, определения Pb и других малых элементов были полуколичественными, а число анализов сравнительно невелико, выявленные закономерности носили несколько условный и схематический характер.

Нами было изучено распределение Pb в поверхностном слое современных отложений Аральского моря (Лубченко, Туровский, 1976). Исследование было проведено на материале 160 станций. Все анализы были пересчитаны на бескарбонатное вещество.

Особенности геоморфологии, гидрологии моря и осадкообразования хорошо известны из работ Л.С. Берга (1908), Н.Г. Бродской (1949, 1952), В.И. Лымарева (1967).

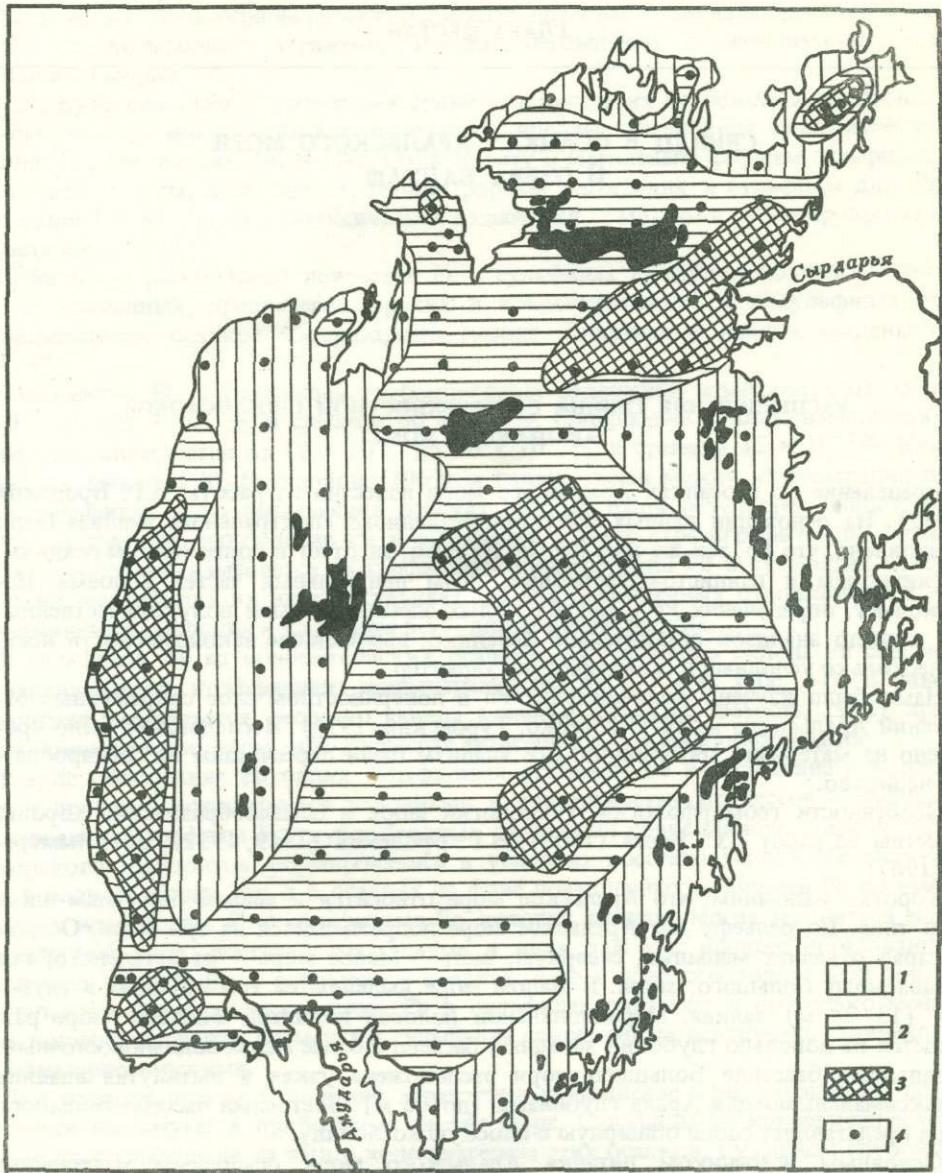
Коротко напомним, что Аральское море относится к малым бассейнам плоского типа. По рельефу дна Аральское море подразделяется на три части. Остров Кокарал отделяет меньшую, северную, часть — Малое море — от остального, так называемого Большого, моря. В Малом море выделяются три крупных и глубоких (13–28 м) залива. Меридиональной полосой поднятий Большое море разделяется на довольно глубокий западный бассейн и более мелководный восточный. В западном бассейне Большого моря расположена узкая и вытянутая впадина с максимальными для Арала глубинами (до 68 м). Восточный бассейн Большого моря представляет собой обширную и плоскую котловину.

Основным источником питания Аральского моря осадочным материалом являются реки Аму-Дарья и Сыр-Дарья. Огромные потоки амударьинской и сирдарьинской воды определяют постоянное круговое течение в Аральском море.

За счет речного вноса аральская вода резко обогащена сульфатами: отношение $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ равно 73 (Берг, 1908).

Среди донных осадков Аральского моря Н.Г. Бродская (1952), Туровский, Резников (1974) выделяют следующие типы (фиг. 18): 1) пески; 2) известковые оолитовые пески; 3) крупные алевриты; 4) глинистые илы; 5) известково-глинистые илы.

В целом распределение гранулометрических типов осадков на площади водоема находится в полном соответствии с геоморфологией дна и гидродинамическим режимом. Крупнозернистые отложения (пески и крупные алевриты) с M_d 0,2–0,1 мм приурочены к наименьшим глубинам в прибрежной полосе и в зоне поднятий. В центральной, восточной, пологой котловине, в глубоководной западной ложбине и во впадинах всех северных заливов накапливаются тонкие пелитовые осадки с M_d 0,005–0,001 мм.



Фиг. 18. Схема распределения свинца в поверхностном слое осадков Аральского моря (в $\text{п.} \cdot 10^{-4}\%$)

1 - <10 ; 2 - 10-20; 3 - >30 ; 4 - станции отбора проб

Пески встречаются в прибрежной зоне моря до глубин 10 м. Среди песков преобладают, как правило, разнозернистые. По минералогическому составу пески кварцевые, с примесью полевого шпата и раковинного материала.

Оолитовые известковистые пески слагают область поднятий, разделяющую Большое море на западную и восточную части. Оолитовые пески представляют собой карбонатные зерна, ядрами которых чаще всего служат зерна кварца, полевого шпата и других минералов, с 2-3 оболочками CaCO_3 вокруг них.

Крупные алевриты приурочены к придельтовым областям Аму-Дары и Сыр-Дары, а также к зонам, вытянутым вдоль восточного, северного и западного берегов моря на глубине 15-20 м. Алевриты представляют собой карбонатно-глинистые осадки (11-27% CaCO_3) с примесью раковинного и обломочного некар-

Таблица 38

Средние содержания свинца ($\text{в п} \cdot 10^{-4}\%$) в осадках Аральского моря

Тип осадка	Содержание Pb	Тип осадка	Содержание Pb
Пески	9	Взвесь р. Аму-Дары	17
Алевриты	12	" " Сыр-Дары	23
Глинистые осадки	15		

бонатного материала. В алевритовых илах часто встречаются примазки ожелезнения в виде отдельных пятен и тонких полосок желтовато-бурого цвета.

За алевритами располагается зона глинистых и известково-глинистых илов.

Среди глинистых илов различаются глинистые илы дельтовых областей и северных заливов. Глинистые илы Аму-Дарьинской и Сыр-Дарьинской дельт слабокарбонатные (в среднем 24% CaCO_3), с примесью алевритового и даже песчаного материала. Глинистые илы северных заливов менее карбонатны (в среднем 12% CaCO_3), значительно ожелезнены и содержат небольшое количество алевритового материала.

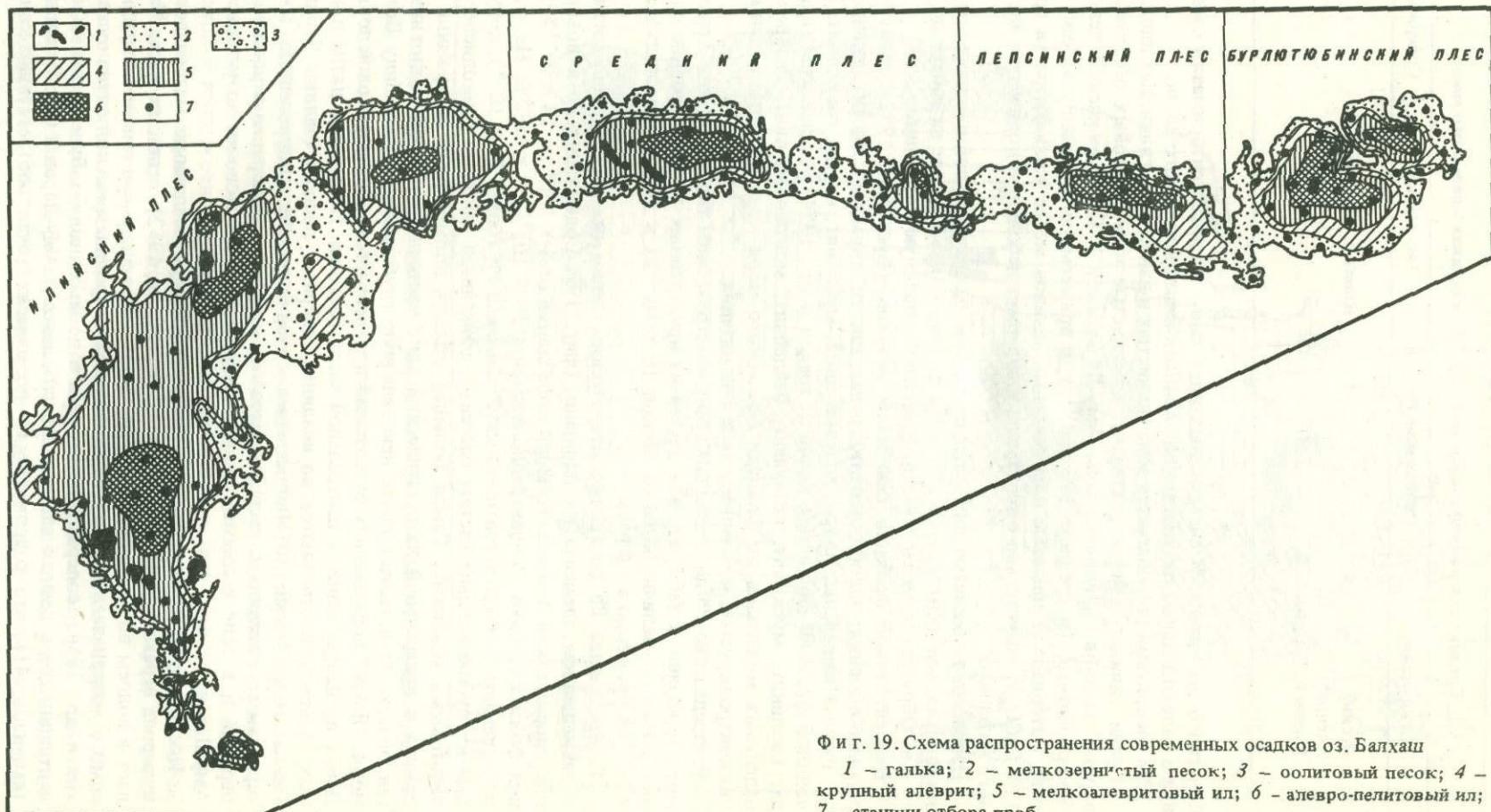
Известково-глинистые илы распространены на значительной площади дна моря, захватывая всю центральную его часть от о-ва Барса-Кельмес на севере до широты о-ва Обручева на юге и всю западную глубоководную котловину.

В алевритовой фракции глинистых осадков (Бродская, 1952) присутствуют роговая обманка, эпидот, цоизит, гранат, дистен, турмалин, биотит, зеленая слюда, рудные минералы, кварц, полевой шпат, мусковит, иногда глауконит. В коллоидной фракции глинистых видов (Страхов и др., 1954) установлены гидрослюды, каолинит, мусковит, галлуазит, бейделлит, монтмориллонит. Распределение отдельных минералов по площади Аральского моря количественно неодинаково, что контролируется разными источниками питания.

Распределение Pb по основным гранулометрическим типам осадков Аральского моря показано в табл. 38. Как видно из приведенных данных, средние содержания элемента увеличиваются от песков ($9 \times 10^{-4}\%$) к глинистым осадкам ($15 \times 10^{-4}\%$) примерно в 1,6 раза.

Распределение Pb по гранулометрическим типам осадков хорошо согласуется с размещением элемента на площади (фиг. 19). Содержания Pb в поверхностном слое осадков Аральского моря колеблются от 4×10^{-4} до $24 \times 10^{-4}\%$. Основной фон составляют концентрации элемента 10×10^{-4} – $20 \times 10^{-4}\%$. На этом фоне выделяются области повышенных содержаний Pb (более $20 \times 10^{-4}\%$), приуроченные к глубоководным частям бассейна, сложенным наиболее тонкодисперсными пелитовыми осадками. Самая большая область повышенных содержаний расположена в центральной халистатической зоне восточной пологой котловины, другая область захватывает почти всю западную глубоководную ложбину Большого моря. "Язык" повышенных содержаний протягивается от придельтовой зоны Сыр-Дары по направлению к центральной части бассейна. Небольшие пятна повышенных содержаний отмечаются во впадинах северных заливов (заливы Чернышева, Тищебас, Сары-Чеганак). Минимальные содержания Pb, приуроченные к грубо-зернистым отложениям, располагаются полосой вдоль северного и восточного побережий и в зоне поднятий от полуострова Куланды – почти до устьевой зоны Аму-Дары.

Поскольку в общем питании Аральского моря осадочным материалом главную роль играют механические взвеси (Бродская, 1952), основная масса Pb поступает в водоем во взвешенной форме. А так как малые водоемы не изменяют вносимого материала в силу их недостаточной гидродинамической активности (Страхов и др., 1954), содержание элемента в донных осадках будет зависеть от концентрации его в речных взвесях. Анализ взвесей Аму-Дары и Сыр-Дары показал (см. табл. 41), что содержание Pb во взвесях точно соответствует концентра-



Фиг. 19. Схема распространения современных осадков оз. Балхаш

1 – галька; 2 – мелкозернистый песок; 3 – оолитовый песок; 4 – крупный алеврит; 5 – мелкоалевритовый ил; 6 – алевро-пелитовый ил;
 7 – станции отбора проб

циям элемента в осадках. Речные взвеси разносятся течениями и откладываются согласно законам механической дифференциации. Поэтому свинец, тяготеющий к коллоидной и субколлоидной фракциям речных взвесей, накапливается в наиболее тонкодисперсных осадках глубоководных областей Аральского моря. Но небольшие размеры бассейна, ограничивающие процессы механической дифференциации, вызвали уменьшение накопления элемента в пелагических илах Аральского моря по сравнению с северной частью Тихого океана. Крайне низкие концентрации растворенного Pb исключают его химическое осаждение, поэтому изменение гидрохимического типа воды бассейна — повышенное содержание сульфатов — не содействует накоплению элемента в донных осадках Аральского моря.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ И В ТОЛЩЕ ДОННЫХ ОСАДКОВ ОЗЕРА БАЛХАШ

До настоящего времени распределение Pb в осадках этого водоема не изучалось.

Материалом для исследования послужили 110 дночерпательных проб и 60 проб из толщи отложений (6 вертикальных разрезов), взятых прямоточной трубкой (Лубченко, Туровский, 1974).

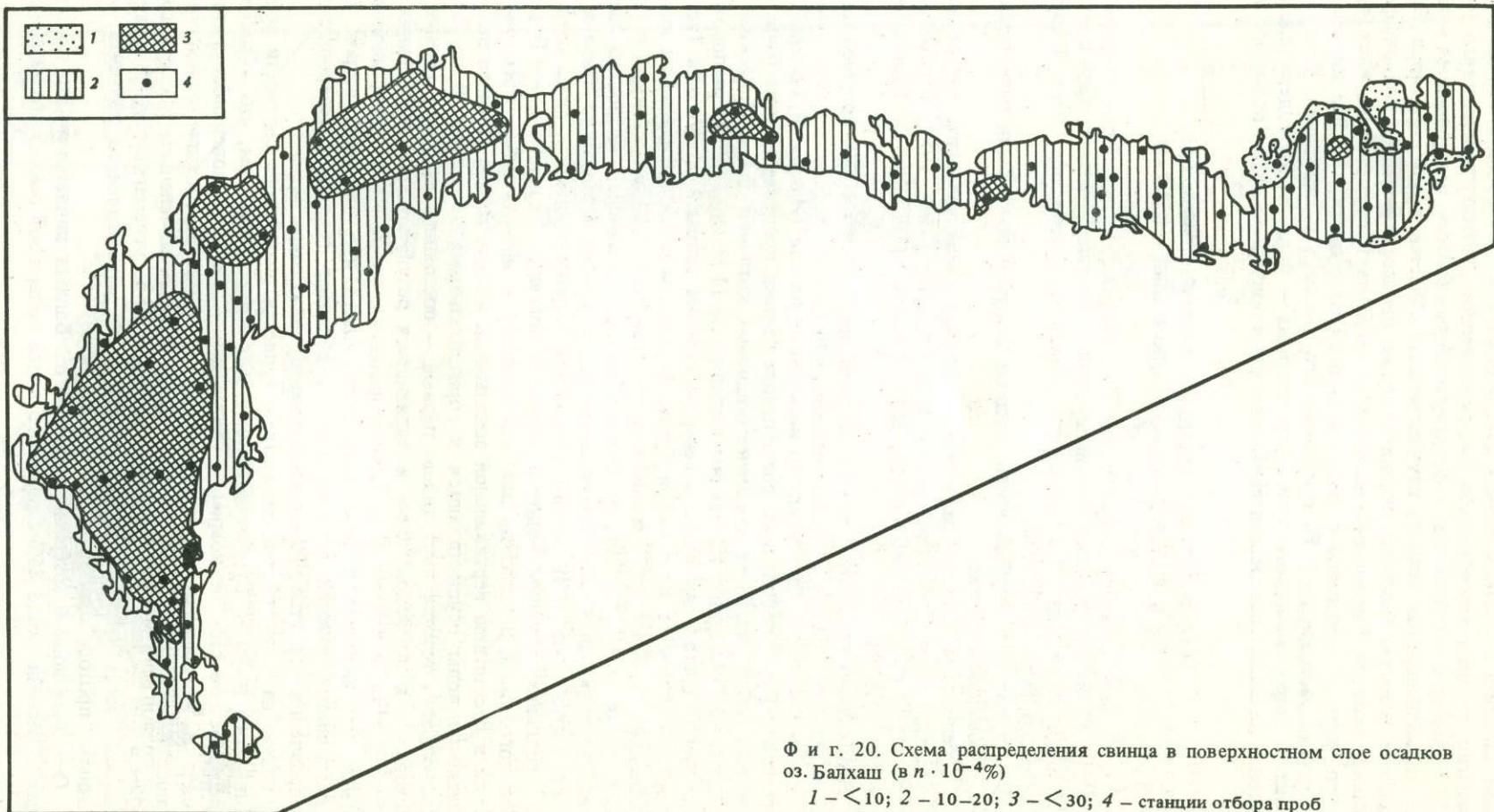
Ввиду большой карбонатности осадков содержания Pb были пересчитаны на бескарбонатное вещество.

Особенностям осадкообразования, вопросам геоморфологии, гидрогеологии и геохимии озера посвящены работы Н.М. Страхова (1945, 1951; Страхов и др., 1954), Д.Г. Сапожникова (1951), М.Н. Таракова (1961), Д.С. Туровского и А.Б. Шеко (1973).

Необходимо напомнить, что оз. Балхаш представляет собой большой по площади, но очень мелкий и узкий солоноватый бассейн, расположенный в зоне засушливого климата. Он состоит из нескольких плесов (Илийский, Средний, Лепсинский и Бурлютюбинский), соединенных узкими проливами. Ложе озера представляет собой ряд более или менее обширных котловин. Так, в Илийском плесе имеются две обширные котловины глубиной до 11 м. Одна из них расположена у западного берега и вытянута в северо-восточном направлении от о-ва Тас-Арал, вторая — к югу от Бертыской бухты. В Среднем плесе небольшая по площади котловина глубиной до 16 м занимает пространство к северо-востоку от о-ва Коржун. Такая же по глубине, но более обширная по площади котловина расположена в центральной части Лепсинского плеса. Наиболее глубокая впадина занимает центральную часть самого восточного, Бурлютюбинского, плеса озера. Из-за небольшой глубины водоема волнения повсюду, за исключением Бурлютюбинского плеса, доходят до дна, что приводит к интенсивному перемешиванию воды и отсутствию вертикальной зональности водной толщи. Помимо волнений, движения воды осуществляются и горизонтальными течениями. В оз. Балхаш наблюдаются течения двух типов: первый — постоянное круговое течение, происходящее в Илийском плесе и являющееся результатом вноса больших масс воды р. Или, и второй — временные нагонные, сгонные и компенсационные течения, возникающие в различных частях озера под влиянием ветров. Среди непостоянных течений второго типа преобладают течения в северо-восточном направлении — от устья р. Или в восточную половину озера.

Одной из особенностей оз. Балхаш является возрастание солености воды от Илийского плеса к Бурлютюбинскому. Объясняется это тем, что в восточных плесах речной сток не компенсирует испарения с водной поверхности, что приводит к увеличению концентрации солей в воде. Возрастание солености балхашской воды с запада на восток сопровождается изменением ионного состава воды в том же направлении от углекальциевого до углемагниевого. В итоге в западных плесах наблюдается хемогенная садка магнезиального кальцита, в восточных — протодоломита.

Основной водной артерией, питающей оз. Балхаш, является р. Или, доставляющая в бассейн около 85% ежегодного вноса воды и 86% осадочного материала.



Ф и г. 20. Схема распределения свинца в поверхностном слое осадков оз. Балхаш (в $p \cdot 10^{-4}\%$)

1 – < 10 ; 2 – 10–20; 3 – < 30 ; 4 – станции отбора проб

Распределение осадков в озере строго закономерно (фиг. 20). Пески разной крупности ($M_d = 0,39-0,17$ мм; $S_o = 1,44-1,37$) развиты повсеместно в прибрежных частях озера и тянутся вдоль берегов, иногда они слагают значительные площади дна, особенно в проливах, соединяющих отдельные плесы. Вдоль всего побережья озера крупные алевриты ($M_d = 0,06$ мм; $S_o = 1,32$) узкой полосой отделяют пески от мелкоалевитовых илов. Лишь изредка (Алакульский залив) они слагают значительные участки дна. Господствующим типом осадка, распространенным в центральных частях озера, является мелкоалевитовый ил ($M_d = 0,02$ мм; $S_o = 1,24$). Только в наиболее глубоких участках плесов он уступает место наиболее тонким алевропелитовым осадкам ($M_d = 0,008$ мм; $S_o = 1,10$).

Характерной особенностью осадков оз. Балхаш является их значительная карбонатность. Причем содержание карбонатов в осадках связано с их механическим составом: прибрежные пески менее карбонатны (5–10%), более тонкозернистые мелкоалевитовые илы центральных частей озера содержат до 70% карбонатов. Карбонатность илов увеличивается с запада на восток, достигая максимума в Бурлютюбинском плесе.

Минеральный состав балхашских осадков очень постоянен по всему озеру (Сапожников, 1951; Туровский, Шеко, 1973). Алевритовую фракцию образуют кварц, полевые шпаты, пирит, магнетит, роговая обманка, циркон, турмалин, рутил, сфен, гранат, глаукофан. Состав глинистой фракции более однообразен. Она состоит из триоктаэдрической слюды, хлорита и смешаннослоистого минерала группы гидрослюд — монтмориллонит.

Особенность размещения свинца в поверхностном слое осадков иллюстрирует карта-схема (фиг. 21). Содержание свинца здесь колеблется от 5×10^{-4} до $60 \times 10^{-4}\%$. Для Pb, так же как и для других подвижных элементов Fe, Mo, Cu, Co (Туровский и др., 1973, а, б), характерна приуроченность максимальных содержаний ($> 30 \times 10^{-4}\%$) в основном к центральным, наиболее глубоководным, частям плесов, сложенным мелкоалевитовыми и алевропелитовыми илами. В зоне песков и алевритов содержания Pb убывают.

В пределах Илийского плеса можно выделить два больших участка с максимальными концентрациями Pb: в западной и восточной частях. В западной половине плеса площадь с максимальным содержанием ($> 30 \times 10^{-4}\%$) Pb примыкает непосредственно к источнику питания — р. Или. В восточной половине плеса максимальные содержания локализуются в глубоководной котловине, сложенной алевропелитовыми илами. При переходе к прибрежным пескам концентрации Pb постепенно уменьшаются ($14 \times 10^{-4}-26 \times 10^{-4}\%$).

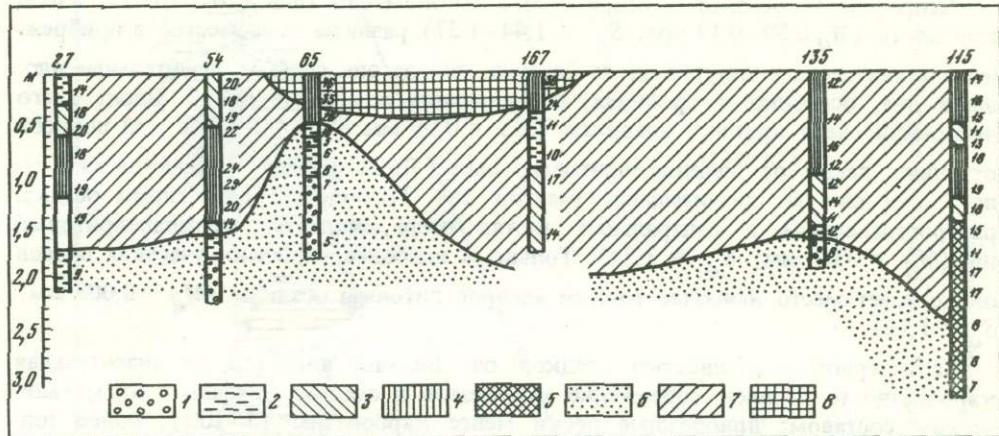
В отложениях Среднего плеса основной фон у Pb образуют содержания $10 \times 10^{-4}-30 \times 10^{-4}\%$; максимальные значения ($38 \times 10^{-4}-42 \times 10^{-4}\%$) занимает небольшую площадь в восточной, наиболее глубоководной, части плеса.

В осадках Лепсинского плеса Pb равномерно распределяется по всей площади ($14 \times 10^{-4}-29 \times 10^{-4}\%$). Исключение составляет приусадебный участок р. Карагат, где наблюдается максимальное содержание элемента (более $30 \times 10^{-4}\%$). Самые низкие содержания Pb (менее $10 \times 10^{-4}\%$) в вышеуказанных плесах отсутствуют.

В Бурлютюбинском плесе отмечается однообразие содержаний Pb на подавляющей площади дна ($10 \times 10^{-4}-17 \times 10^{-4}\%$). На этом фоне выделяется небольшое пятно повышенных содержаний Pb в центральной части плеса ($39 \times 10^{-4}-40 \times 10^{-4}\%$). К прибрежной зоне приурочены полосы минимальных значений элемента ($10 \times 10^{-4}\%$).

Схема размещения Pb на площади хорошо согласуется с распределением элемента по типам осадков. На фациальном профиле Pb показывает непрерывный рост концентраций от песков прибрежной зоны ($16 \times 10^{-4}\%$) к алевропелитовым илам центральных частей озера ($30 \times 10^{-4}\%$). Эта закономерность наблюдается как в общем по всему озеру, так и в осадках каждого плеса в отдельности (табл. 39).

Так же как в Аральском море, главная роль в питании оз. Балхаш осадочным материалом принадлежит механическим взвесям. Следовательно, и подавляющая



Ф и г. 21. Распределение свинца в толще осадков оз. Балхаш (в $n \cdot 10^{-4}\%$)

1 – песок; 2 – крупный алеврит; 3 – мелкоалевритовый ил; 4 – алевропелитовый ил;
5 – доломит; 6 – < 10 ; 7 – 10–30; 8 – > 30

масса Pb приносится в озеро в составе взвесей, которые затем распределяются в бассейне поверхностными циркуляционными течениями. Усредненное максимальное содержание Pb в Илийском плесе ($37 \times 10^{-4}\%$) практически равно концентрации во взвеси р. Или ($43 \times 10^{-4}\%$), т.е. накопление элемента в осадках определяется содержанием его в речных взвесях. Поскольку Pb концентрируется, как правило, в наиболее тонких фракциях, то под влиянием гидродинамического фактора он обогащает тонкодисперсные осадки наиболее глубоководных частей плесов. Но обогащение пелагических илов свинцом для различных плесов неодинаково и уменьшается с запада на восток: максимальные концентрации Pb наблюдаются в кальцитовом Илийском плесе, минимальные – в доломитовом Бурлютюбинском. Стало быть, доломитообразование в Балхаше не вызывает увеличения содержания Pb в осадках и сорбция Pb доломитом, на которую указывали Е.В. Рожкова и О.В. Щербак (1956), отсутствует. Распределение элемента в осадках отдельных плесов оз. Балхаш наглядно демонстрирует связь накопления элемента с источником питания, с гранулометрией осадков и гидродинамикой водоема. Поскольку Илийский плес непосредственно примыкает к основному источнику питания, в его осадках Pb достигает максимальных концентраций.

Направление постоянного кругового течения в Илийском плесе, преобладание нагонных течений северо-восточного направления определили общую вытянутость площадей с повышенным содержанием Pb в том же направлении. Не совсем благоприятные условия для сортировки материала, связанные с относительно небольшими размерами и глубиной водоема и вытекающим отсюда интенсивным

Т а б л и ц а 39

Среднее содержание Pb в различных типах современных осадков оз. Балхаш (в $n \cdot 10^{-4}\%$)

Тип осадка	Поверхностный слой (0–5 см)				среднее по озеру	Толща осадков		
	плес							
	Илийский	Средний	Лепсинский	Бурлютюбинский				
Пески	18	19	17	10	16	6,5		
Крупный алеврит	33	Не опр.	29	18	23	10		
Мелкоалевритовый ил	30	29	30	22	28	16		
Алевропелитовый ил	32	34	30	25	30	22		
Взвесь р. Или	43	—	—	—	—	—		

перемешиванием воды в результате волнений, обусловили сравнительно незначительное концентрирование Pb и других малых элементов в илах.

В целом карта-схема распределения Pb в поверхностном слое оз. Балхаш сходна со схемой распределения элемента в осадках Аральского моря. И в том, и в другом водоеме мы наблюдаем влияние гранулометрии и гидродинамического фактора на распределение Pb в осадках. Некоторое увеличение накопления Pb в пелагических илах оз. Балхаш по сравнению с осадками большего по размерам Аральского моря связано, очевидно, с петрографическим составом пород водосборов.

Распределение Pb в толще отложений оз. Балхаш было нами изучено в шести колонках длиной 2–3 м (Лубченко, Туровский, 1974). Колонки расположены по профилю, пересекающему озеро, от устьевой части р. Или (станция 27) по осевой линии на северо-восток, причем станции находятся в наиболее глубоководных частях плесов (фиг. 21). Как показало литологическое и минералогическое изучение состава осадков колонок (Туровский, Шеко, 1973), верхние части станций (0–1,5 м), расположенных в пределах Илийского и Среднего плесов (станции 27; 54, 167), представляют собой чередование алевропелитовых, глинистоизвестковых и известково-глинистых илов. Нижние части – чередование крупных алевритов и мелкозернистых песков, т.е. в нижних частях колонок наблюдается заметное погружение осадка. Отличительной чертой отложений колонок, расположенных в восточной части озера (станции 135, 115), является наличие в верхних частях (0,40–1,5 м) алевропелитовых известково-доломитовых илов. На более низких горизонтах осадки для колонок обеих частей озера сходны и представляют собой чередование мелкоалевритовых известковых илов, крупных алевритов и песков. Исключение составляет станция 115, в нижней части колонки которой залегает доломит.

Особенности распределения Pb по вертикали в балхашских осадках показаны на геохимическом профиле (см. фиг. 20).

В толще современных отложений оз. Балхаш содержания колеблются от 5×10^{-4} до $45 \times 10^{-4}\%$, т.е. пределы колебаний несколько меньше, чем в поверхностном слое.

В вертикальных разрезах концентрации Pb в осадках обнаруживают связь с гранулометрией осадков: по мере уменьшения дисперсности осадков вниз по колонкам наблюдается уменьшение концентрации элемента от 22×10^{-4} – $45 \times 10^{-4}\%$ в алевропелитовых илах до $5 \times 10^{-4}\%$ – в песках. Колебания между соседними образцами в однотипных осадках одной и той же колонки очень незначительны.

Средние содержания Pb в различных типах осадков для всех колонок показаны в табл. 39, где отчетливо видно, что в оз. Балхаш, так же как в Тихом океане и Черном море, содержание Pb в поверхностном слое выше, чем в нижележащих отложениях. Причина этого явления пока неясна. Приведенные данные показывают, что максимальные содержания Pb наблюдаются в тонкодисперсных алевропелитовых илах ($21,5 \times 10^{-4}\%$), в мелкоалевритовых илах концентрация Pb уменьшается до $16 \times 10^{-4}\%$. В песках отмечаются минимальные содержания элемента ($6,5 \times 10^{-4}\%$), т.е. характер распределения Pb по типам осадков в вертикальном разрезе имеет ту же закономерность, что и в поверхностном слое осадков: при переходе от тонкодисперсных осадков (аверопелитовые илы) к грубозернистым (пески) содержание Pb падает.

Таким образом, изучение распределения Pb в поверхностном слое и толще осадков оз. Балхаш лишний раз подтверждает, что особенности распределения по вертикали осадков в оз. Балхаш связаны с условиями осадконакопления в этом водоеме. В свое время обмеление бассейна и связанное с этим изменение его гидродинамического режима привело к значительному погружению осадков в центральных частях плесов и как следствие – к уменьшению содержаний Pb в нижних горизонтах колонок.

**О ФАКТОРАХ, СОДЕЙСТВУЮЩИХ НАКОПЛЕНИЮ СВИНЦА
В ОСАДКАХ СОВРЕМЕННЫХ ВОДОЕМОВ**

Анализируя распределение элементов в осадках водоемов разного типа, приходим к заключению, что оно, вообще говоря, может контролироваться тремя основными факторами: 1) размерами бассейна; 2) гидрохимическим режимом, т.е. характером воды и газового режима; 3) наличием или отсутствием вулканизма.

Чтобы определить роль каждого из них в распределении Pb была составлена табл. 40, кратко резюмирующая изложенный выше материал. Рассмотрение ее

Таблица 40

Накопления свинца в современных водоемах разного типа и размера

Водоем	Площадь, км ²	Характер	
		воды	газового режима
Балхаш	17203	Солоноватый доломитообразующий бассейн, вода углемагниевого типа, с высоким щелочным резервом и pH 8,7–9,3	Нормальный (кислородный)
Аральское море	63600	Солоноватый кальцитообразующий бассейн с повышенным содержанием сульфатов, с низким щелочным резервом и низким pH	Нормальный (кислородный)
Черное море	500000	Солоноватый, кальцитообразующий бассейн с солевой массой типа нормальной морской	Сероводородное заражение водной толщи
Японское море	978000	Нормальная соленость, кальцитообразующий	Нормальный (кислородный)
Тихий океан	165246000	Нормальная соленость, кальцитообразующий	Нормальный (кислородный)

показывает, что степень и характер солености, гидрохимический тип воды (углеродистый, магниевый, углекальциевый), величина pH и щелочного резерва не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на содержание Pb в осадках (оз. Балхаш, моря Аральское и Японское). Концентрации Pb в этих водоемах низки и держатся на довольно близком уровне, который у пелитов колеблется от 15 до 29. Особо следует отметить, что доломитообразование в Балхаше не сопровождается сорбцией Pb и не вызывает увеличения его содержаний в восточном, доломитовом, плесе сравнительно с западным, кальцитовым. Самое удивительное то, что даже сероводородное заражение воды в Черном море не способствует усилинию накопления Pb в осадке: на разрезе через голоценовую толщу он держится на том же уровне, что и во всех упомянутых выше водоемах.

Такая индифферентность Pb относительно всех физико-химических особенностей воды четырех упомянутых бассейнов объясняется тем, что Pb вносится в них практически в форме взвесей с исчезающе малой долей растворенной фазы.

Иная картина – в Тихом океане. Здесь она неодинакова в северной и юго-восточной его частях. В северной – средние содержания Pb в осадках (без учета стягивания его в конкреции) находятся на том же уровне, что во внутренних континентальных водоемах. Но если возвратить в осадок те массы, которые ушли из ила и сконцентрировались в Fe–Mn стяжениях, получим существенное обогащение им пелитовых осадков IV зоны. Эту обогащенность следует (вслед за Н.М. Страховым) трактовать

Наличие или отсутствие вулканизма	Среднее содержание Pb, $n \cdot 10^{-4}\%$			Примечание
	пески	алевриты	пелиты	
Отсутствие вулканизма	16 6	23 10	29 22	Поверхностный слой Толща осадков
Отсутствие вулканизма	9	12	15	Поверхностный слой
Отсутствие вулканизма	15	21	36	Поверхностный слой Зона
		кисло-родная	серово-дород	
		30 23 14	24 20 15	Современные отложения; древнечерноморские отложения; новоевксинские отложения
Имеется пепловый вулканизм	19	20	23	
		28 пирокластические илы		
В северной части, по окраинам андезитовых вулканов	13 8	17 12	26 18 23 26 30 72	Поверхностный слой I зона II зона III зона IV зона без учета конкреций IV зона с учетом конкреций максимальной продуктивности
В южной части экскавации на Срединном хребте			165 185 164	a b c

как эффект усиленного фракционирования взвесей в условиях огромного водоема, где именно огромность акватории усиливает процессы механической дифференциации и способствует заносу в пелагиаль самых тонких фракций взвесей, максимальное, как мы видели выше, обогащенных Pb. Таким образом, в северной части Тихого океана впервые в отчетливой форме оказывается влияние на концентрирование Pb чисто физического фактора – размеров акватории.

Юго-восток Тихого океана весьма ярко демонстрирует действие третьего из вышеперечисленных факторов – вулканизма, притом в его специфической форме: подводного высасывания газоводных растворов. Здесь процентные содержания Pb в осадке на площади Срединно-Тихоокеанского хребта возрастают в два с половиной раза против того, что наблюдается в северной половине Тихого океана ($185 \times 10^{-4}\%$ против $72 \times 10^{-4}\%$), а в прилегающих к нему зонах *a* и *c* – в два раза.

Итак, ни общая соленость воды бассейна, ни гидрохимический тип ее (углемагниевый, углекальциевый разной сульфатности), ни pH и щелочной резерв воды, ни даже характер газового режима бассейна не отражаются на концентрировании Pb в осадках водоемов. Положительное и заметное действие оказывают лишь размеры бассейна, но этот фактор делается эффективным только у таких гигантских водоемов, как океаны, не проявляясь у меньших – внутренних континентальных морей и озер. Резко позитивное влияние оказывают подводные экскавации, идущие из глубин земли.

ЛИТЕРАТУРА

- Архангельский А.Д., Страхов Н.М. Геологическое строение и история развития Черного моря. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1938.
- Барковская М.Г. Закономерности распределения обломочного материала в полосе пляжа Черного моря. — Вестн. ЛГУ. Сер. геол. и геогр., 1959, № 24, вып. 4.
- Барковская М.Г. Закономерности распределения донных осадков на шельфе вдоль берегов Черного моря. — Труды Ин-та океанол. АН СССР, 1961, 53.
- Белова И.В. Цинк в современных отложениях Черного моря. — ДАН СССР, 1970, 193, № 2.
- Берг Л.С. Аральское море. — Изв. Туркест. отд. русск. геогр. о-ва, 1908.
- Бродская Н.Г. Карбонатообразование в Аральском море. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1944, № 6.
- Бродская Н.Г. Донные отложения и процессы осадкообразования в Аральском море. — Труды Ин-та геол. наук, АН СССР. Сер. геол., 1952, 115, № 57.
- Бутузова Г.Ю. К минералогии и геохимии сульфидов железа в осадках Черного моря. — Литол. и полезн. ископаемые, 1969, № 4.
- Бутузова Г.Ю. К минералогии осадков Черного моря. — Литол. и полезн. ископаемые, 1971, № 4.
- Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. 5. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Виноградов А.П. Биохимические провинции. — В кн.: Труды Юбилейной сессии, посвященной 100-летию со дня рождения В.В. Докучаева. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1949.
- Виноградов А.П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. — Геохимия, 1956, № 1.
- Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7.
- Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М., "Наука", 1967.
- Виноградова З.А., Петкевич Т.А. Химический элементарный состав планктона Черного, Азовского и Каспийского морей. — В кн.: Биохимия морских организмов. Киев, "Наукова думка", 1967.
- Войнар А.И. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М., "Высшая школа", 1960.
- Волков И.И., Севастянов В.Ф. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря. В кн.: Геохи-
- мия осадочных пород и руд. М., "Наука", 1968.
- Волков И.И., Фомина Л.С. Роль сульфидов железа в накоплении микроэлементов в осадках Черного моря. — Литол. и полезн. ископаемые, 1972, № 2.
- Глаголева М.А. Формы миграции элементов в речных водах. — В кн.: К. познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Глаголева М.А. Закономерности изменения химического состава железомарганцевых конкреций северо-западной части Тихого океана. — Литол. и полезн. ископаемые, 1972, № 4.
- Дитрих Г., Калле К. Общее мореведение. (Введение в океанографию.) Перевод с нем. Л., Гидрометеоиздат, 1961.
- Коновалов Г.С., Иванова А.А., Колесникова Т.Х. Рассеянные и редкие элементы, растворенные в воде и содержащиеся во взвешенных веществах главнейших рек СССР. — В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., "Наука", 1968.
- Конторович А.Э. Формы миграции элементов в реках гумидной зоны (по материалам Западной Сибири и других районов). — В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., "Наука", 1968.
- Лисицын А.П. Скорости современного и древнего осадконакопления в океанах. — Океанология, 1971, № 6.
- Лисицына Н.А. К методике геохимического изучения кор выветривания. — Литол. и полезн. ископаемые, 1966, № 1.
- Лисицына Н.А. Геохимия коры выветривания основных пород. — В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., "Наука", 1968.
- Лисицына Н.А. К геохимии кор выветривания основных пород тропической зоны Тихого океана. — В кн.: Кора выветривания, вып. 11. М., "Наука", 1970.
- Лисицына Н.А. Вынос химических элементов при выветривании основных пород. — Труды ГИН АН СССР, 1973, вып. 231.
- Лисицына Н.А., Глаголева М.А. К геохимии коры выветривания основных пород Батумского побережья Кавказа. — В кн.: Кора выветривания, вып. 10. М., "Наука", 1968.
- Лисицына Н.А., Градусов Б.П., Дворецкая О.А., Чижикова Н.П. Глинистые минералы в осадках северо-западной части Тихого океана. — Литол. и полезн. ископаемые, 1973, № 5.
- Лисицына Н.А., Дворецкая О.А. Литологический профиль через Северо-Западную котловину

- Тихого океана. — Литол. и полезн. ископаемые, 1972, № 4.
- Лисицына Н.А., Дворецкая О.А., Пушкина З.В., Черкасова Е.В.* К геохимии элементов-гидролизатов в осадках Северо-Западной котловины Тихого океана. — Литол. и полезн. ископаемые, 1973, № 6.
- Лисицына Н.А., Лубченко И.Ю.* Некоторые данные о влиянии вторичной минерализации на распределение элементов в коре выветривания основных пород. — Литол. и полезн. ископаемые, 1966, № 6.
- Лисицына Н.А., Лубченко И.Ю., Белова И.В.* Распределение и формы нахождения малых элементов (Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cr, V, Ge) в корах выветривания Вьетнамского типа. — ДАН СССР, 1973, 212, № 5.
- Лисицына Н.А., Лубченко И.Ю., Дворецкая О.А.* Распределение V, Cr, Ni, Co, Cu, Pb, Ge в размерных фракциях продуктов выветривания основных пород. — Геохимия, 1974, № 1.
- Лубченко И.Ю.* Свинец в современных отложениях Черного моря. — ДАН СССР, 1970, 193, № 2.
- Лубченко И.Ю.* Распределение свинца в осадках по профилю через Северо-Западную котловину Тихого океана. — ДАН СССР, 1975, 225, № 5.
- Лубченко И.Ю.* Распределение свинца на площади Тихого океана. — ДАН СССР, 1976, 225, № 6.
- Лубченко И.Ю., Белова И.В.* Миграция элементов в речных водах. — Литол. и полезн. ископаемые, 1973, № 2.
- Лубченко И.Ю., Туровский Д.С.* Распределение свинца в поверхностном слое и в толще осадков озера Балхаш. — ДАН СССР, 1974, 214, № 5.
- Лубченко И.Ю., Туровский Д.С.* Распределение свинца в поверхностном слое осадков Аральского моря. — ДАН СССР, 1976, 226, № 1.
- Лымарев В.И.* Берега Аральского моря — внутреннего водоема аридной зоны. М., "Наука", 1967.
- Ляхович В.В.* Некоторые данные о составе акцессорного магнетита. — Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3.
- Ляхович В.В.* Акцессорные минералы. М., "Наука", 1968.
- Нокколес С.Г., Митчелл Р.Л.* Геохимия некоторых каледонских интрузивных пород: исследование связи между основными и рассеянными элементами изверженных пород и минералов. — В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Перевод с англ. М., ИЛ, 1952.
- Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. М., Географгиз, 1961.
- Пушкина З.В.* Распределение рассеянных элементов в осадках Индийского океана южнее о. Цейлон. — Литол. и полезн. ископаемые, 1971, № 4.
- Рафальский Р.П.* Гидротермальные равновесия. — Геол. рудн. месторожд., 1960, № 4.
- Рожкова Е.В., Щербак О.В.* Сорбция свинца на различных горных породах и возможная ее роль в образовании месторождений. Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 2.
- Рожкова Е.В., Щербак О.В., Васильева Э.Г.* Моделирование процесса накопления сульфидов свинца и цинка в осадочных отложениях. — В кн.: Состояние и задачи советской литологии, т. 2. М., "Наука", 1970.
- Сапожников Д.Г.* Современные осадки и геология оз. Балхаш. — Труды ИГН АН СССР, 1951, вып. 132, № 53.
- Сауков А.А.* Геохимия. М., Госгеолтехиздат, 1950.
- Скорнякова Н.С.* Рассеянное железо и марганец в осадках Тихого океана. — Литол. и полезн. ископаемые, 1964, № 5.
- Скорнякова Н.С.* Рассеянные железо и марганец в осадках Тихого океана. — В кн.: Осадкообразование в Тихом океане, кн. 2. М., "Наука", 1970.
- Скорнякова Н.С., Андрушенко П.Ф.* Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. — Литол. и полезн. ископаемые, 1964, № 5.
- Скорнякова Н.С., Андрушенко П.Ф.* Железо-марганцевые конкреции в Тихом океане. — В кн.: Осадкообразование в Тихом океане, кн. 2. М., "Наука", 1970.
- Страхов Н.М.* Доломитовые осадки оз. Балхаш и их значение для познания процесса доломитообразования. — Сов. геология, 1945, № 4.
- Страхов Н.М.* К познанию механизма морской седиментации. I. Черное море. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1947, № 2.
- Страхов Н.М.* Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов. — Труды ИГН АН СССР, 1951, вып. 124, № 45.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Страхов Н.М.* Питание водоемов осадочным материалом. — В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Страхов Н.М.* О некоторых новых чертах диагенеза черноморских отложений. — Литол. и полезн. ископаемые, 1963, № 1.
- Страхов Н.М.* К теории геохимического процесса в гумидных зонах. — В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., "Наука", 1968.
- Страхов Н.М.* О программе и методике изучения геохимии элементов в осадочном цикле. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 9.
- Страхов Н.М.* Геохимическая эволюция Черного моря в голоцене. — Литол. и полезн. ископаемые, 1971, № 3.
- Страхов Н.М.* Баланс редукционных процессов в осадках Тихого океана. — Литол. и полезн. ископаемые, 1972, № 4.
- Страхов Н.М., Белова И.В., Глаголова М.А., Лубченко И.Ю.* Распределение и формы нахождения элементов в поверхностном слое современных черноморских отложений. — Литол. и полезн. ископаемые, 1971, № 2.
- Страхов Н.М., Бродская Н.Г., Кизяева Л.М., Разживина А.Н., Ратеев М.А., Сапожников Д.Г., Шишова Е.С.* Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Страхов Н.М., Волков И.И., Лисицына Н.А.* К познанию механизма распределения элементов в Тихом океане (Японский про-

- филь). — Литол. и полезн. ископаемые, 1973, № 3.
- Страхов Н.М., Залманзон Э.С., Белова И.В., Дворецкая О.А., Лубченко И.Ю., Мотузова Г.В., Черкасова Е.В.* Малые элементы в осадочном марганцеворудном процессе. — Литол. и полезн. ископаемые, 1967, № 3.
- Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калиненко В.В., Тихомирова Е.С.* Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. — Труды ГИН АН СССР, 1968, вып. 185.
- Тарасов М.Н.* Гидрохимия оз. Балхаш. — В кн.: Осадкообразование в Тихом океане, кн. 1, 2. М., "Наука", 1970.
- Тримонис Э.С.* Современное осадкообразование в Черном море. М., Автореф. канд. дис., 1972.
- Туровский Д.С., Лубченко И.Ю., Черкасова Е.В.* Распределение Lr, Ti, Ni, Co, Pb, Cu и других элементов в поверхностном слое современных осадков оз. Балхаш. — Литол. и полезн. ископаемые, 1973а, № 1.
- Туровский Д.С., Лубченко И.Ю., Черкасова Е.В.* Распределение элементов в поверхностном слое современных осадков оз. Балхаш. — ДАН СССР, 1973б, 212, № 2.
- Туровский Д.С., Шеко А.Б.* Новые данные о карбонатообразовании в оз. Балхаш. — Литол. и полезн. ископаемые, 1973, № 5.
- Ферсман А.Е.* Избранные труды. Т. 2, 4, 5. М., Изд-во АН СССР, 1953—1959.
- Харвей Х.В.* Современные успехи химии и биологии моря. М., ИЛ., 1948.
- Шербина В.В.* Концентрация и рассеяние химических элементов в земной коре в результате окислительных и восстановительных процессов. — ДАН СССР, 1949, 67, № 3.
- Arrhenius G., Bonatti E.* Neptunism and vulcanism in the ocean. — In: Progress in oceanography, vol. 3. London — New York, Pergamon Press, 1965.
- Berg G.* Des natürliche Zusammenvollenken, des Elemente in seinen Beziehungen zum periodisch-chem System. — Zs. angew. Chem., 1924, 24.
- Boström K., Peterson M.N.A.* Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise. — Econ. Geol., 1966, 61, N 7.
- Boström K., Peterson M.N.A.* The origine of aluminium — poor ferromanganese Sediments in Areas of rich Heat flow on the east Pacific Rise. — Marin. Geol., 1969, 17, N 5.
- Butler J.R.* The geochemistry and mineralogy of rock weathering (1). The Lizard area. Cornwall. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1953, 157, N 2.
- Butler J.R.* The geochemistry and mineralogy of rock weathering. (2). The Nordmarka area. Oslo. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1954, 6, N 5/6.
- Chow T.J.* Lead isotopes in sea water. — J. Marin. Res., 1958, 17, N 120.
- Chow T.J., Patterson C.C.* Lead isotopes in manganese Nodules. — Geochim. Acta, 1959, 17, N 1—2.
- Chow T.J., Patterson C.C.* The Occurrence and significance of Lead isotopes in pelagic sediments. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, 26.
- Clarke F.U., Washington H.S.* The composition of the Earth's crust. Washington, 1924.
- Durum W.H., Heidel S.G., Tison L.J.* World-wide runoff of dissolved solids. — Washington, 1960.
- Durum W.H., Haffty I.* Implications of the minor element content of some major streams of the world. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1963, 27, N 1.
- El-Wakeel S.K., Riley J.P.* Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1961, 25, N 2.
- Goldberg E.D., Arrhenius G.O.S.* Chemistry of Pacific pelagic sediments. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1958, 18, N 3.
- Goldberg E.D.* Marine geochemistry. — Ann. Rev. Phys. Chem., 1961, 12.
- Goldschmidt V.M.* Kritallchemie. Jena, 1934.
- Goldschmidt V.M.* Geochemistry. Oxford, 1954.
- Gronan T.* Average abundances of Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Pb, Mo, V, Cr, Ti and Pb in Pacific pelagic clays. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, 33, N 12.
- Goni J.* Contribution à l'étude de la localisation et de la distribution des éléments en traces dans les minéraux et les roches granitiques. Paris, 1966.
- Hammer A.L.* Occurrences of vanadium in clays. — Geramie Age, 1955, 66, N 2—5.
- Hevesy J., Nobbie R., Holmes A.* Lead content of rocks. — Nature, 1931, 128.
- Horowitz A.* The distribution of Pb, Ag, Sn, Ti and Zn in sediments on Active oceanic ridges. — Marin. Geol., 1970, 9, N 4.
- Köster H.M.* Beitrag zur Kenntnis indischer Laterite. — Heidelb. Beitr. Mineral. 1955, 23, N 5.
- Krauskopf K.B.* Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea water. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1956, 9, N 1—2.
- Landergren S., Joensun O.* Studies on trace element distribution in a sediment core from the Pacific Ocean. — In: Progress in oceanography, vol. 3. London — New York, Pergamon Press, 1965.
- Laughlin R.J.* Geochemical changes due to weathering under varying climatic conditions. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1955, 8, N 109.
- Manheim F.T.* A geochemical profile in the Baltic Sea. — Geochim. Acta, 1961, 25, N 1.
- Mehra O.P., Jackson M.L.* Iron oxide removal from soils and clay system buffered with sodium bicarbonate by dithionitecitrate. — Clays and clay minerals, 1960, 5.
- Mero J.L.* Ocean-floor Manganese Nodules. — Econ. Geol., 1962, 57.
- Mitchell R.L.* Trace-elements in Chemistry of the Soil. New-York, Reinhold, 1964.
- Nalovič L., Pinta M.* Recherches sur les éléments traces dans les sols tropicaux: étude de quelques sols de Madagascar. — Geoderma, 1969, 3.
- Patterson C.C., Goldberg E.D., Inghram M.G.* Isotopic compositions of Quaternary leads from the Pacific Ocean. — Bull. Geol. Soc. America, 1953, 64.
- Pinta M., Ollat C.* Recherches physico-chimiques des éléments traces dans les sols tropicaux. Etude de quelques sols du Dahomey. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1961, 25.
- Short N.M.* Geochemical variations in four residual Soils. — J. Geol., 1961, 69, N 5.

- Stoffers P., Müller G.* Clay mineralogy of Black Sea sediments. — Sedimentology, 1972, 18.
- Swanson V.E., Palacas J.G., Love Alonza H.* Geochemistry of deep-sea sediment along the 160°N Meridian in the North Pacific Ocean. — U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 575-B, 1967.
- Tardy I.* Geochimic des alternations. Etudes des arenes et des caux de quelques massif cristallins d'Europe et d'Afrique. — Mew. Sovr. carte geol., 1969, N 31.
- Tatsumoto M., Patterson C.C.* The concentrat ons of common lead in sea water. — In: Earth science and meteorites. Amsterdam, North-Holland, Publ., Co, 1963.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H.* Distribution of ele-
ments in some major Units of the Earth's
Crust. — Bull. Geol. Soc. America, 1961,
72, N 2.
- Vogt J.H.* Der Marmor in Bezug auf seine geologie,
Structur und seine mechanische Eigenschaften. —
Zs. pract. Geol., 1898.
- Wedepohl K.H.* Untersuchungen zur Geochemie des
Bleis. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1956, 10,
N 1—2.
- Wedepohl K.H.* Spurenanalytische Untersuchungen an
Tiefsee tonen aus dem Atlantic. — Geochim. Cos-
mochim. Acta, 1960, 18.
- Wickman F.E.* Isotopic rations. A clue to the age of
certainmarine sedimentas. — J. Geol., 1948, 56.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Глава первая</i>	
Задачи, материал и методы исследования; свойства свинца	3
Постановка вопроса и задачи работы	—
Методика количественного спектрального определения свинца	—
Основные физико-химические свойства и распространение свинца в природе	5
<i>Глава вторая</i>	
Распределение и мобилизация свинца в корах выветривания современных и древних	8
Состояние знаний	—
Материал исследования	9
Разрезы четвертичного элювия Черноморского побережья в районе г. Батуми и островов Тихого океана	—
Разрезы древнего элювия	12
Распределение свинца в минералах коры выветривания	14
Распределение свинца в гранулометрическом спектре элювия	16
<i>Глава третья</i>	
Миграция свинца в речных водах	19
Из истории вопроса	—
Материал исследования	—
Механический и минералогический состав фракций взвесей	20
Свинец в сухих остатках и во взвесях речных вод	22
Распределение свинца в гранулометрическом спектре взвесей	23
Роль сорбции в миграциях свинца в реках	24
<i>Глава четвертая</i>	
Свинец в осадках Тихого океана	26
Состояние знаний	—
Общая характеристика изученного профиля	27
Распределение свинца по основным гранулометрическим типам отложений и в их гранулометрическом спектре	30
О подвижных реакционноспособных формах свинца в осадках	33
Распределение процентных содержаний и абсолютных масс свинца на Японском профиле	35
Свинец в железо-марганцевых стяжениях осадков Северо-Западной котловины Тихого океана	39
Общая схема распределения свинца в поверхностном слое осадков на площади Тихого океана	42
<i>Глава пятая</i>	
Свинец в отложениях Черного моря	46
Материал исследования	—
Строение черноморских отложений	—
Распределение свинца в поверхностном слое черноморских отложений	50
Распределение свинца в толще донных отложений Черного моря	53
Свинец в железо-марганцевых конкрециях Черного моря	57
Свинец в сульфидах железа черноморских осадков	59
<i>Глава шестая</i>	
Свинец в осадках Аральского моря и озера Балхаш	61
Распределение свинца в поверхностном слое осадков Аральского моря	—
Распределение свинца в поверхном слое и в толще донных осадков озера Балхаш	65
<i>Глава седьмая</i>	
О факторах, содействующих накоплению свинца в осадках современных водоемов	70
Литература	73

CONTENTS

<i>Chapter first</i>	
Tasks, materials and research methods	3
Properties of lead	—
Definition of the problem and the tasks of study Methods of the quantitative spectral definition of lead	—
The main phisico-chemical properties and distribution of lead in the nature	5
<i>Chapter second</i>	
Distribution and mobilization of lead in the recent and old weathering crusts	8
State of knowledge	—
Material under study	9
The profiles of the Quaternary eluvium of the Batumi coast and the Pacific islands	—
The profiles of the ancient eluvium	—
The distribution of lead in minerals of the weathering crust	14
The distribution of lead in the granulometric spectrum of the eluvium	16
<i>Chapter third</i>	
Migration of lead in fluvial waters	19
On the history of the problem	—
Material under study	—
Mechanical and mineralogical composition of the suspension fractions	20
Lead in dry residues and in fluvial suspensions	22
Distribution of lead in the granulometric spectrum of suspensions	23
The role of sorbtion in the fluvial lead migration	24
<i>Chapter fourth</i>	
Lead in the Pacific sediments	26
Stase of knowledge	—
The general characteristics of the profile under study	27
Distribution of lead by the main granulometric types of deposits and in their granulometric spectrum	30
On the mobile reactive forms of lead in sediments	33
Distribution of the per cent content and absolute masses of lead in the Japanese profile	35
Lead in the iron-manganese concretions of sediments in the North-Western Pacific basin	39
The general scheme of lead distribution in the superficial sedimentary layer in the Pacific area	42
<i>Chapter fifth</i>	
Lead in the Black Sea sediments	—
Material under study	—
The structure of the Black Sea sediments	—
Distribution of lead in the superficial layer of the	—
Black Sea sediments	50
Distribution of lead in the Black Sea bottom sediments	53
Lead in the iron-manganese concretions of the Black Sea	57
Lead in iron-sulphides of the Black Sea sediments	59
<i>Chapter sixth</i>	
Lead in sediments of the Aral Sea and The Balkhash Lake	61
Distribution of lead in the superficial layer of the Aral Sea sediments	—
Distribution of lead in the superficial layer and in bottom sediments of the Balkhash Lake	65
<i>Chapter seventh</i>	
On the factors of lead accumulation in sediments of the recent basins	70
Bibliography	73

Ирина Юрьевна
Лубченко

ГЕОХИМИЯ СВИНЦА
В ОСАДКАХ
СОВРЕМЕННЫХ
ВОДОЕМОВ

(Труды ГИН, вып. 304)

Утверждено к печати
Ордена Трудового Красного Знамени
Геологическим институтом

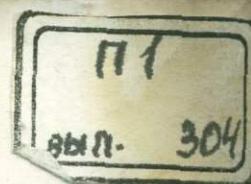
Редактор издательства О.А. Харнас
Художественный редактор И.К. Капралова
Технические редакторы И.В. Голубева, Н.М. Бурова

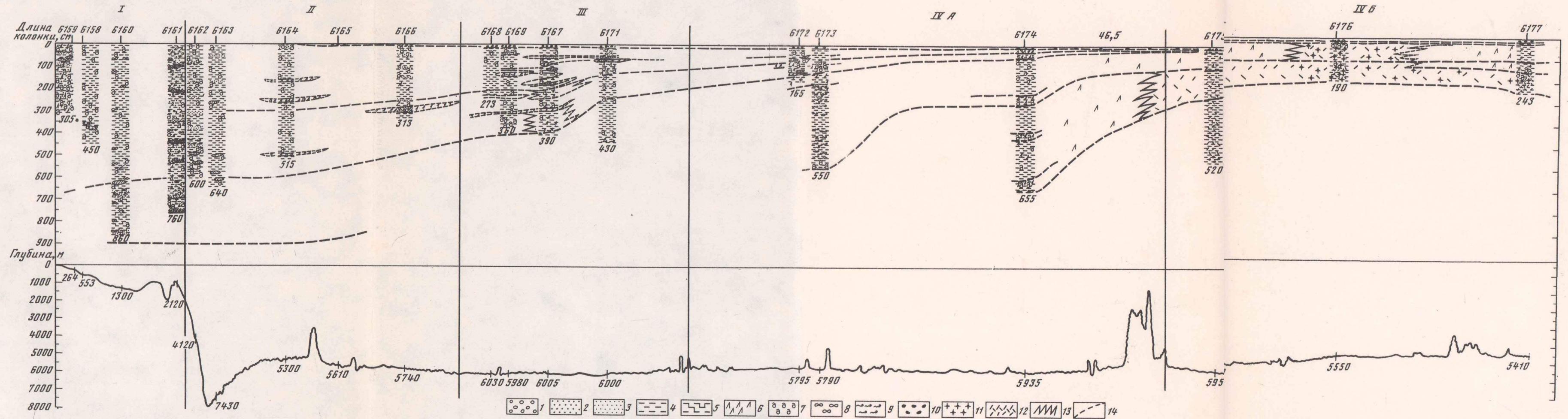
Подписано к печати 19/VIII-77 г. Т - 14932
Усл.печл. 7,0 + вкл. 0,2. Уч.-изд. л. 7,4
Формат 70 x 108 1/16. Бумага офсетная № 1
Тираж 700 экз. Тип. зак.2841
Цена 75 коп.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 117485,
Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94^a
Московская типография № 9
Союзполиграфпрома,
Москва, Волочаевская ул., д. 40

75 коп.





Ф и г. 6. Литологический профиль через Северо-Западную котловину Тихого океана. Литологические типы осадков, см. на фиг. 5

1 – галька; 2 – песчано-алевритовый ил; 3 – алеврито-глинистый ил; 4 – глинистый ил; 5 – слабо известковистый глинистый ил; 6 – вулканический пепел; 7 – кремнистые организмы; 8 – фораминиферы; 9 – водоросли; 10 – Fe-Mn конкреции; 11 – Fe-Mn микроконкремции; 12 – цеолиты; 13 – перерывы в осадконакоплении; 14 – приблизительные границы одновозрастных осадков